

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE NANCY 1

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel FREMIOT

Ingénieur Civil des Mines

SUJET :

ÉTUDE DES LACUNES ET DE LEUR INTERACTION AVEC LES ATOMES DE SOLUTÉS DANS L'ALUMINIUM

Soutenue publiquement le 20 juin 1972, devant la commission d'examen

Membres du Jury

Président : **M. C. JANOT**

Examineurs : **M. G. CHAMPIER**
M. B. DEVIOT

Membres invités : **M. J. FRIEDEL**
M. M. WINTENBERGER

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE NANCY 1

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel FREMIOT

Ingénieur Civil des Mines

SUJET :

ÉTUDE DES LACUNES ET DE LEUR INTERACTION AVEC LES ATOMES DE SOLUTÉS DANS L'ALUMINIUM

Soutenue publiquement le 20 juin 1972, devant la commission d'examen

Membres du Jury

Président : **M. C. JANOT**

Examineurs : **M. G. CHAMPIER**
M. B. DEVIOT

Membres invités : **M. J. FRIEDEL**
M. M. WINTENBERGER

THESE

UNIVERSITY OF LEIDEN



AVANT - PROPOS

Cette étude, entreprise dans le cadre d'un contrat de la DRME, a été réalisée au Centre de Recherches de la Compagnie PECHINEY à Voreppe. Je suis très reconnaissant à la Direction du Centre pour l'accueil et les conditions de travail qu'elle m'a offerts.

Je remercie Monsieur CRUSSARD, Directeur Scientifique du Groupe PECHINEY UGINE KUHLMANN et Monsieur BERNARD, Directeur du Service Central de Recherches, qui ont pris l'initiative de m'engager dans cette recherche et m'ont donné la possibilité de préparer mon doctorat d'état.

Ce travail a été effectué sous la direction du Professeur CHAMPIER, Directeur du Laboratoire de Physique du Solide de l'Ecole des Mines de Nancy. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour la formation scientifique qu'il m'a donnée dans son laboratoire pendant le travail qui a fait l'objet de mon Doctorat d'Ingénieur. Il n'a cessé de me prodiguer des conseils dans la poursuite de mes recherches et leur orientation et m'a fait de nombreuses suggestions dans la mise en forme des résultats et leur interprétation.

Monsieur WINTENBERGER, Chef du Service des Etudes Structurales du Centre de Recherches PECHINEY, s'est constamment intéressé à la progression des travaux. Dans ce domaine de recherches auquel il a très tôt contribué, il m'a fait profiter de son expérience, de ses conseils et de ses critiques. Je lui en exprime ma vive gratitude.

Je remercie Monsieur FRIEDEL, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay, de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et de l'honneur qu'il me fait en participant au jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur JANOT, Professeur à l'Université de Nancy I qui a accepté la présidence du jury, ainsi qu'à Monsieur DEVIOT, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Nancy pour sa participation au jury.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans les conseils et l'aide des Ingénieurs et Collaborateurs du Centre de Recherches PECHINEY. Je remercie particulièrement Monsieur BRISSET qui a largement contribué à la mise en place des appareils et m'a initié aux mesures et Monsieur GUYOT avec qui j'ai eu de fructueuses discussions et qui a interprété les micrographies électroniques. J'exprime ma reconnaissance à Mademoiselle CASTRE et à Monsieur RAVEL qui ont réalisé les micrographies et à Monsieur LECOQ qui a participé aux mesures de résistivité.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551918_0019

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	p 1
<u>CHAPITRE I</u> TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
I. 1 Préparation des échantillons	p 5
1.1 Matériaux utilisés	p 5
1.1.1 Aluminiums purs	p 5
1.1.2 Elaboration des alliages	p 5
1.2 Mise en forme des échantillons	p 6
I. 2 Méthode de trempe	p 7
2.1 Dispositif de trempe	p 7
2.2 Mesure des températures de trempe	p 8
2.3 Efficacité de la trempe	p 9
I. 3 Traitements thermiques de revenu	p 11
I. 4 Mesures de résistivité	p 11
I. 5 Observation de la structure au microscope électronique.....	p 13
<u>CHAPITRE II</u> MESURE DE L'ENERGIE DE FORMATION DES LACUNES DANS L'ALUMINIUM PUR	
II. 1 Principe de la mesure	p 15
II. 2 Méthode expérimentale	p 15
2.1 Mesure de la résistivité des lacunes trempées ...	p 15
2.2 Détermination de l'efficacité des trempes	p 16
2.3 Mesure de la température de trempe	p 16
II. 3 Résultats expérimentaux	p 16
II. 4 Discussion des résultats	p 16
Conclusions	p 18

CHAPITRE III MESURE DE L'ENERGIE DE LIAISON ENTRE LACUNES ET ATOMES DE SOLUTES

III. 1 Principe de la mesure	p	20
III. 2 Interprétation des mesures de résistivité	p	21
2.1 Résistivité apparente d'une lacune couplée	p	21
2.2 Degré d'association entre lacunes et atomes de solutés	p	22
2.3 Conséquences du couplage entre lacunes et atomes de solutés sur la résistivité des lacunes	p	22
III. 3 Méthode expérimentale	p	24
3.1 Méthode de mesure des énergies de liaison lacune soluté	p	24
3.2 Mesures de résistivité des lacunes	p	24
3.3 Expression des résultats et marges d'erreurs	p	25
III. 4 Résultats expérimentaux	p	25
Conclusion du chapitre	p	27

CHAPITRE IV ELIMINATION DES LACUNES TREMPÉES DANS L'ALUMINIUM PUR

IV. 1 Aspect général de l'élimination des lacunes	p	29
1.1 Revenus isochrones	p	29
1.1.1 Variations de la résistivité résiduelle	p	29
1.1.2 Etude de la structure des échantillons par microscopie électronique	p	30
1.1.3 Interprétation des courbes isochrones	p	31
1.2 Revenus isothermes	p	32
1.2.1 Revenus isothermes après trempe de 500° C ..	p	33
1.2.2 Revenus isothermes après trempe de 350° C et écrouissage	p	34
IV. 2 Energies d'activation au cours du revenu des lacunes trempées	p	35
IV. 3 Discussion des résultats	p	36
3.1 Interprétation des énergies d'activation du revenu des lacunes	p	36
3.2 Discussion des énergies d'activation et des cinétiques d'élimination des lacunes	p	39
Conclusion du chapitre	p	41

CHAPITRE V ELIMINATION DES LACUNES TREMPÉES DANS LES ALLIAGES

V. 1	Méthode expérimentale	p	43
V. 2	Effets sur l'élimination des lacunes des différents solutés	p	44
2.1	Alliages aluminium-cuivre	p	44
2.2	Alliages aluminium-zinc	p	45
2.3	Alliages aluminium-argent	p	46
2.4	Alliages aluminium-indium	p	47
2.5	Alliages aluminium- germanium	p	48
2.6	Alliages aluminium-silicium	p	49
2.7	Alliages aluminium-magnésium	p	49
V. 3	Discussion de l'élimination des lacunes dans les alliages	p	51
3.1	Formation des boucles de dislocation	p	51
3.2	Formation des amas d'atomes de solutés dans les alliages dilués	p	51
3.2.1	Mise en évidence des petits amas d'atomes de soluté	p	51
3.2.2	Conséquences de la formation des petits amas sur l'étude des lacunes	p	53
3.2.3	Conclusions	p	55
3.3	Interprétation des phénomènes de piégeage des lacunes	p	55
3.3.1	Généralités sur le piégeage des lacunes sous forme de couples lacune-soluté	p	55
3.3.2	Interprétation des phénomènes de piégeage observés expérimentalement	p	57
V. 4	Conclusions	p	60

I N T R O D U C T I O N

De nombreux travaux ont été consacrés aux lacunes dans les métaux purs et les alliages. Les résultats les plus nombreux sont obtenus par mesure de la résistivité des lacunes trempées et de sa restauration au cours des traitements thermiques effectués après trempe. Les principales grandeurs que l'on cherche à déterminer sont :

- l'énergie de formation des lacunes,
- les énergies de liaison entre lacunes et atomes de solutés,
- l'énergie de liaison lacune-lacune,
- les énergies de migration des bilacunes et des monolacunes.

On obtient également des informations sur les mécanismes d'élimination des lacunes.

Ces recherches ont largement contribué à l'interprétation des phénomènes d'autodiffusion et de diffusion des solutés. Dans les alliages d'aluminium, elles ont permis d'expliquer la formation rapide des zones Guinier - Preston aux basses températures, par la présence des lacunes trempées.

Beaucoup de faits importants sont connus sur le comportement des lacunes dans l'aluminium pur ; cependant, comme nous allons le voir, un certain nombre de points restent incertains. Dans les alliages à base d'aluminium, les expériences sur la concentration des lacunes et leur élimination sont déjà nombreuses. Cependant, les mesures ont souvent un caractère indirect et les valeurs des grandeurs qui en sont déduites sont très dispersées pour un même soluté. Les auteurs s'accordent sur le fait que l'interaction entre lacunes et atomes de solutés est généralement attractive. Ils interprètent les effets des solutés avec un modèle où l'interaction entre lacunes et atomes étrangers se limite aux premiers voisins (modèle de Lomer, 1957).

La concentration absolue de lacunes a été mesurée à l'équilibre dans l'aluminium pur par comparaison entre la dilatation macroscopique et la variation du paramètre cristallin en fonction de la température. L'énergie E_F et l'entropie S_F de formation des lacunes sont ainsi obtenues : $E_F = 0,76$ eV et $S_F = 2,4$ k d'après Simmons et Balluffi (1965b) et $E_F = 0,71$ eV avec $S_F = 1,76$ k d'après Bianchi, Malléjac, Janot et Champier (1966). Des expériences différentielles de ce type ont été faites entre l'aluminium et différents alliages. Elles donnent en principe l'énergie libre de liaison entre lacunes et atomes de solutés ; les effets des solutés sur les concentrations de lacunes se trouvent cependant à la limite de précision des mesures. Des valeurs d'énergie de liaison ont ainsi été obtenues : moins de 0,10 eV pour le magnésium (Beaman, Balluffi et Simmons, 1965), 0,08 eV pour l'argent (Beaman et Balluffi et Simmons, 1964), moins de 0,15 eV pour le cuivre (Burke et King, 1970) et $0,20 \pm 0,04$ eV pour le silicium (King et Burke, 1970).

.../...

Les valeurs d'énergie de formation des lacunes dans l'aluminium ont aussi été obtenues en mesurant la résistivité des lacunes trempées en fonction de la température de trempe. De nombreuses mesures sont concordantes et donnent $E_f \approx 0,76$ eV : Bradshaw et Pearson (1958) - Panseri, Federighi (1958) - Kino, Kabemoto (1960) - Takamura (1965) - Duckworth et Burke (1966). Cependant, Bass (1967) obtient une valeur plus petite, 0,71 eV, et montre que les expériences précédentes seraient en accord avec $E_f \approx 0,73$ eV. De plus, la résistivité des lacunes trempées varie d'un facteur 3 suivant les auteurs. Les énergies de liaison lacune-soluté ont été mesurées en comparant la résistivité des lacunes trempées dans l'aluminium pur et différents alliages dilués en fonction de la température. Ainsi, Takamura, Okazaki et Greenfield (1963) et Takamura (1965) ont mesuré : 0,18 eV pour le magnésium, 0,19 eV pour le zinc et 0,26 eV pour le silicium ; mais d'après ces auteurs, la résistivité d'un couple lacune-soluté serait inférieure d'environ 50 % à celle des deux défauts séparés. Duckworth et Burke (1966) ont trouvé 0,42 eV pour l'indium et 0,29 eV pour le magnésium et Hasiguti, Kodama (1965) 0,26 eV pour le germanium. On voit que les valeurs d'énergies de liaison lacune-soluté, obtenues d'après la résistivité des lacunes, sont élevées ; d'autre part, elles sont dispersées pour un même soluté suivant les mesures : de moins de 0,10 eV à 0,29 eV pour le magnésium.

L'élimination des lacunes est généralement analysée d'après la restauration de la résistivité électrique après trempe. Dans l'aluminium pur, le mode d'élimination des lacunes dépend de leur concentration initiale. Quand celle-ci est petite, les lacunes disparaissent sur les puits fixes du réseau qui sont surtout les dislocations (Wintenberger, 1957). Pour les concentrations plus élevées, il y a formation d'aggrégats de lacunes (Wintenberger 1957 et Panseri et Federighi 1958) ; ceux-ci ont été identifiés à des boucles de dislocations (Hirsch et coauteurs 1958). L'énergie d'activation de la restauration dépend fortement des conditions expérimentales, et elle est interprétée par la migration de défauts de deux types : monolacunes et bilacunes (Doyama et Koehler 1964 et Federighi 1965). Les valeurs d'énergies de migration des monolacunes E_{M1} sont encore dispersées : 0,58 eV (Wintenberger 1958), 0,62 eV (Federighi 1965) et 0,65 eV (De Sorbo, Turnbull 1959 et Hillairet, Levy, Revel 1970) ; l'énergie de migration des bilacunes serait d'environ 0,50 eV (Doyama et Koehler 1964 et Hillairet, Levy et Revel 1970). Leur énergie de liaison n'a été déterminée que par Doyama et Koehler (1964) : $0,17 \pm 0,05$ eV.

Dans les alliages dilués, les expérimentateurs ont observé le ralentissement apporté par les solutés à l'élimination des lacunes. Celui-ci est interprété par l'existence de couples lacune-soluté relativement stables et peu mobiles (Damask et Dienes 1960 et Quéré 1962). Il est souvent utilisé pour évaluer l'énergie de liaison lacune-soluté. Un certain nombre de solutés ont une action importante sur l'élimination des lacunes : il en est ainsi pour le magnésium (Panseri, Gatto et Federighi 1958), le silicium (Federighi 1965), l'indium (Duckworth, Ramachandran et Burke 1968) et le germanium (Ceresara et Fiorini 1971). Par contre, le cuivre, le zinc et l'argent auraient des effets plus faibles (Federighi 1965). L'élimination des lacunes en présence d'atomes étrangers n'est pas totalement comprise. Les couples lacune-atome de soluté pourraient avoir une certaine mobilité (Kino, Kabemoto et Yoshida 1963 dans le cas de Mg et Si), ce qui permettrait aux lacunes associées de s'éliminer.

.../...

Dans les alliages Al-Cu, Al-Zn, Al-Ag relativement concentrés, les solutés migrent et se rassemblent grâce aux lacunes trempées pour former des zones de Guinier - Preston. Le début du processus s'accompagne d'accroissements de résistivité qui sont grands par rapport à la résistivité des lacunes mais qui restent petits par rapport à celle des solutés. La cinétique d'augmentation de la résistivité en fonction des températures de trempe a servi à mesurer l'énergie de formation des lacunes dans des alliages binaires relativement concentrés (Panseri et Federighi 1960) et (Kimura, Kimura, Hasiguti 1962) et donc l'énergie de liaison lacune-soluté. Mais les expériences les plus nombreuses consistent à ajouter une trace d'un second soluté à un alliage binaire Al-Zn ou Al-Cu ; on compare la cinétique d'augmentation de la résistivité des deux alliages binaire et ternaire et l'on attribue le retard apporté par le second soluté à la préprécipitation à un piégeage des lacunes par celui-ci. Des valeurs d'énergie de liaison ont, par exemple, été obtenues ainsi pour le magnésium : 0,54 eV par Panseri et Federighi (1963), 0,09 eV par Bartsch (1964), 0,17 eV par Perry (1966), 0,19 eV par Perry et Entwistle (1968). Par contre, la validité de ce type de mesures a parfois été critiquée (par exemple, dans le cas du magnésium dans un alliage Al-Zn à 10 % par Ohta et Hashimoto 1964). Ces expériences sont relativement faciles à faire, mais leur interprétation nous paraît très délicate : effet possible du second soluté sur la préprécipitation elle-même, interaction entre les atomes de solutés différents et d'autre part, relation mal connue entre l'énergie de liaison lacune-soluté et la mobilité des lacunes en présence des solutés.

Malgré un volume important de travaux sur les lacunes en présence d'atomes étrangers en substitution dans l'aluminium, la précision sur les grandeurs mesurées est encore insuffisante. Ainsi, une différence de 0,10 eV sur l'énergie de liaison lacune-soluté change fortement la concentration de lacunes à l'équilibre et surtout la proportion de lacunes libres aux températures où leur élimination est étudiée. Il est donc souhaitable d'avoir une meilleure connaissance de ces phénomènes.

Nous avons repris les expériences sur la concentration des lacunes trempées et leur élimination dans l'aluminium et plusieurs de ses alliages en utilisant la résistivité électrique mesurée à l'hélium liquide, comme propriété physique sensible à la présence des lacunes. Parallèlement, nous avons suivi la coalescence des lacunes en boucles de dislocation, par microscopie électronique, en fonction des traitements thermiques et de la teneur des additions.

Nous avons particulièrement insisté sur l'efficacité de la méthode de trempe, sur la reproductibilité des trempes et sur la mesure précise des températures.

En effectuant tout d'abord les expériences sur l'aluminium de haute pureté, nous avons contrôlé nos techniques expérimentales et obtenu une base de comparaison valable pour les alliages binaires étudiés dans les mêmes conditions expérimentales. Par rapport aux travaux précédents, nous avons cherché à étendre le domaine des températures de traitements thermiques après trempe depuis une température donnée. Ces mesures nous ont permis de confirmer et même de préciser un certain nombre de données et leur interprétation.

.../...

Dans l'étude des alliages d'aluminium, nous avons fait varier les paramètres des expériences dans une gamme très large, en particulier pour ce qui est de la température de trempe et de la concentration des solutés. Ceci nous a posé le problème de la mesure de très faibles variations relatives de résistivité ; mais ainsi nous avons pu faire la part entre les variations de résistivité dues aux lacunes et celles qui sont liées aux changements de répartition des solutés. Les solutés étudiés sont d'une part des additions courantes dans les alliages industriels : Cu, Zn, Mg et Si et, d'autre part, des solutés qui peuvent avoir une action particulièrement importante sur les lacunes et la résistivité : In, Ge et Ag.

Nous allons exposer nos expériences, les résultats obtenus et nos interprétations selon le plan suivant :

- I TECHNIQUES EXPERIMENTALES
- II MESURE DE L'ENERGIE DE FORMATION DES LACUNES DANS
 L'ALUMINIUM PUR
- III MESURE DE L'ENERGIE DE LIAISON ENTRE LACUNES ET
 ATOMES DE SOLUTES
- IV ELIMINATION DES LACUNES TREMPÉES DANS L'ALUMINIUM PUR
- V ELIMINATION DES LACUNES TREMPÉES DANS LES ALLIAGES

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous indiquons d'abord le mode de préparation des échantillons d'aluminium pur et d'alliages. Nous décrivons ensuite nos techniques de trempe et de traitements thermiques de revenus des échantillons. Nous donnons enfin la méthode de mesure de la résistivité des lacunes et d'observation de la structure au microscope électronique.

Remarque : sauf quand cela est précisé, nous exprimerons toujours les teneurs en impuretés par leur concentration atomique.

I. 1 - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

1.1 Matériaux utilisés

1.1.1 Aluminiums purs

Nous avons utilisé de l'aluminium Koch Light purifié par fusion de zone. Son rapport de résistivité entre 293°K et $4,2^{\circ}\text{K}$ est compris entre 7 000 et 8 000 pour des fils de diamètre 1 mm. Sa résistivité résiduelle ρ_R est de 0,33 à $0,38 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \text{ cm}$ d'après la résistivité de l'aluminium à 293°K . Suivant le coefficient de proportionnalité moyen entre le titre des aluminiums de zone fondue et leur résistivité résiduelle ($\rho_R = 7,9 \cdot 10^{-5} \mu\Omega \text{ cm}$ par ppm masse), déterminé par Montariol (1962), la teneur globale des impuretés de l'aluminium Koch Light est comprise entre 2 et 5 ppm. Nous avons aussi utilisé un métal raffiné industriellement par électrolyse et sélectionné (superraffiné Péchiney). Son rapport de résistivité entre 293°K et $4,2^{\circ}\text{K}$ est compris entre 1 800 et 2 000 et sa résistivité résiduelle ρ_R entre $1,31$ et $1,47 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \text{ cm}$: il contient environ 20 ppm d'impuretés. Nous indiquons sur le tableau I 111, les impuretés principales des aluminiums de zone fondue et superraffiné dont les teneurs ont été mesurées par radioactivation.

1.1.2 Elaboration des alliages

Nous préparons les alliages au laboratoire pour réduire l'apport d'impuretés parasites. L'aluminium servant de base aux alliages est le métal superraffiné ; nous avons vérifié que ses impuretés n'ont pas d'effet sensible sur la résistivité des lacunes et leur élimination (chapitres II et IV).

Nous avons préparé des alliages mères contenant 2 à 10 % de soluté en ajoutant à l'aluminium des matériaux purs. Les alliages moins chargés ont été obtenus par dilutions successives. La fusion du métal par induction de courant.

.../...

	Cu	Ga	Zn	Fe	Cr	Ni	Co	Sc	Th	W	Mo +u
Zone fondue Light	0,001	0,005	0,10	0,07	0,26	<0,03	0	0,04	0	0,02	0,05
Superraffiné	1,9	0,6	4,4	1,8	0,004	0,11	0,0	0,16	0,09	0	0,5

TABLEAU I 1.1.1.1 Analyse des aluminiums (radioactivation)
Teneurs exprimées en ppm masse

haute fréquence et la coulée s'opèrent dans une atmosphère d'argon pur : l'aluminium et les additions sont contenus dans un creuset de graphite percé d'un trou de coulée obturé par une baguette de graphite ; une lingotière en cuivre refroidie par un fort courant d'eau est placée en dessous du creuset.

La fusion d'une charge d'aluminium superraffiné dans notre dispositif ne provoque pas de pollution détectable de celui-ci, d'après nos mesures de résistivité résiduelle. Les lingots d'alliages, de forme tronconique, sont découpés suivant un plan passant par leur axe. Nous avons observé dans ce plan la forme de leurs grains et la répartition des constituants : les grains formés au contact de la paroi froide de la lingotière croissent jusqu'à l'axe du lingot ; à l'intérieur des grains, la distance entre les ségrégations est de l'ordre de 10 à 20 microns. Nous homogénéisons les lingots à l'état massif pour résorber les ségrégations mineures et nous contrôlons l'homogénéité des alliages à la microsonde de Castaing.

D'après les analyses (*) et la teneur nominale (**) des solutés, on trouve que la résistivité résiduelle due aux divers solutés étudiés est proportionnelle à leur concentration. Ces coefficients de proportionnalité ou résistivités spécifiques des solutés ont les valeurs suivantes :

0,50	$\pm 0,05$	$\mu\Omega\text{cm}/\%$	pour Mg (*) (**)
0,60	$\pm 0,06$	$\mu\Omega\text{cm}/\%$	pour Si (**)
0,60	$\pm 0,06$	$\mu\Omega\text{cm}/\%$	pour Cu (*) (**)
0,21	$\pm 0,02$	$\mu\Omega\text{cm}/\%$	pour Zn (*) (**)
1,10	$\pm 0,10$	$\mu\Omega\text{cm}/\%$	pour Ag (*) (**)
0,75	$\pm 0,08$	$\mu\Omega\text{cm}/\%$	pour Ge (**)

Ces valeurs sont voisines de celles rapportées par Montariol (1962). Chaque échantillon d'alliage est utilisé une seule fois et, pour un alliage donné, la dispersion des valeurs de résistivité résiduelle d'un échantillon à l'autre est inférieure à $\pm 2\%$ de la valeur moyenne.

1.2 Mise en forme des échantillons

Les échantillons que nous utilisons sont de deux types : fils de diamètre 0,45 - 0,62 et 1,0 mm destinés à l'étude spécifique de la résistivité et rubans de 0,10 mm d'épaisseur et 5 mm de largeur pour les observations au microscope électronique couplées à des mesures de résistivité.

Nous préparons les fils en deux temps : préparation d'ébauches de 1,4 mm de diamètre au laminoir à cannelures, puis filage des ébauches grâce à des filières en carbure de tungstène.

.../...

Nous obtenons les rubans par laminage uniaxial d'un parallélépipède, d'une épaisseur de 5 mm jusqu'à 0,1 mm.

Au cours de la préparation des échantillons, nous faisons plusieurs brillantages chimiques pour éliminer les inclusions éventuelles de matériaux étrangers. Nous utilisons à cet effet une solution à 70 % d'acide orthophosphorique, 25 % d'acide sulfurique et 5 % d'acide nitrique, portée à 100° C.

Le schéma de la figure I. 1 montre les échantillons tels qu'ils sont fixés au support de trempe. La portion de l'échantillon dont on mesure la résistance se trouve délimitée par deux prises de potentiel soudées par points à celui-ci. Les prises de potentiel qui sont des fils de diamètre 0,4 mm de même nature que l'échantillon lui sont soudées par pression et décharge de condensateur. La microsoudreuse utilisée (Weltek 410 E) nous permet un réglage précis et reproductible de l'énergie de la décharge et de la pression des électrodes que nous adaptons à chaque cas de soudure. Un décapage chimique et un rinçage des échantillons doivent précéder immédiatement la soudure.

I. 2 - METHODE DE TREMPE

2.1 Dispositif de trempe

Notre four de trempe, inspiré de celui décrit par Kiritani (1964), permet un chauffage homogène de l'échantillon et son transfert rapide dans le milieu refroidissant. Nous décrirons son principe en nous référant aux clichés de la figure I 211. Pendant le maintien à haute température, l'échantillon fixe se trouve dans la saignée S horizontale du four F. Le four et le bac de trempe B sont solidaires d'un chariot C à déplacement vertical actionné par un vérin pneumatique V. La trempe est obtenue en admettant de l'air comprimé dans le vérin.

L'élément chauffant du four est serré sur un bloc d'aluminium isolé thermiquement de l'extérieur. La température du bloc est régulée grâce à un thermocouple situé au contact de l'élément chauffant. La longueur utile des échantillons (10 cm) est égale à la moitié de celle du four. Au cours de la trempe, le maintien de l'échantillon dans l'air, entre le four et le liquide de trempe, correspond seulement à 1,5 cm de la course du four (7 cm) et l'échantillon pénètre simultanément sur toute sa longueur dans le bain.

Nous avons construit le porte-échantillon de trempe de façon à réaliser les conditions suivantes :

- a) mesurer la résistance électrique des échantillons avant et pendant la trempe ;
- b) absorber la contraction thermique de l'échantillon sans le déformer ;
- c) introduire l'échantillon seul dans le liquide.

Le cliché I 212 montre la structure du porte-échantillon. Son armature contourne le four ; les bornes A et B maintiennent les extrémités du ruban ou du fil et conduisent le courant de mesure ;

.../...

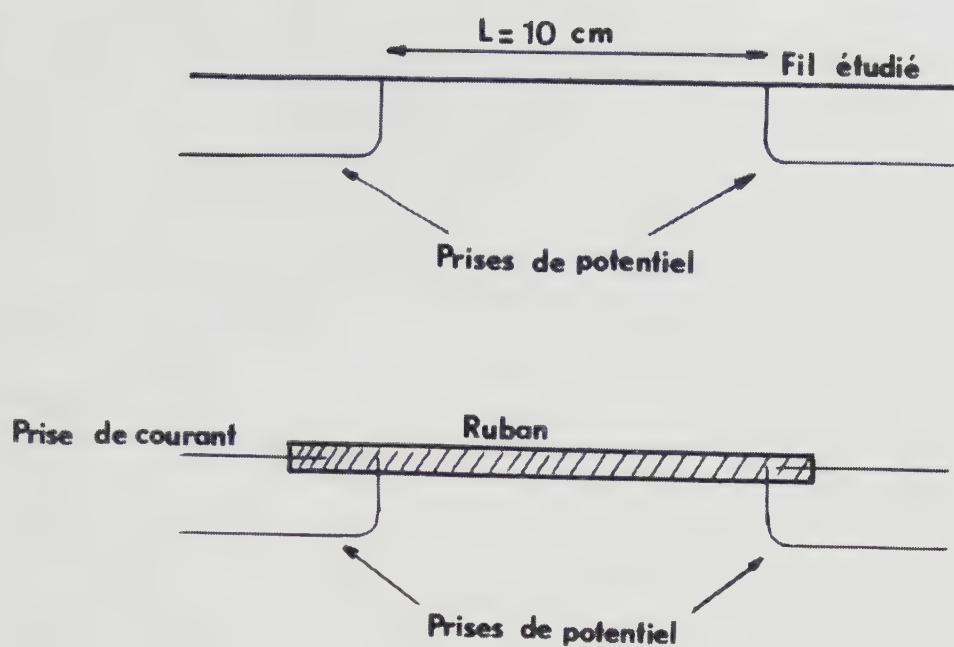


Fig11 Forme des Echantillons

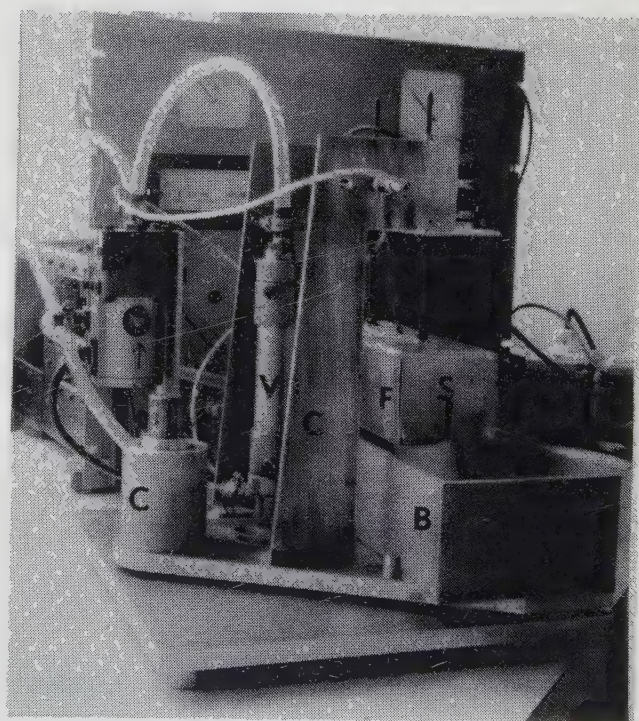
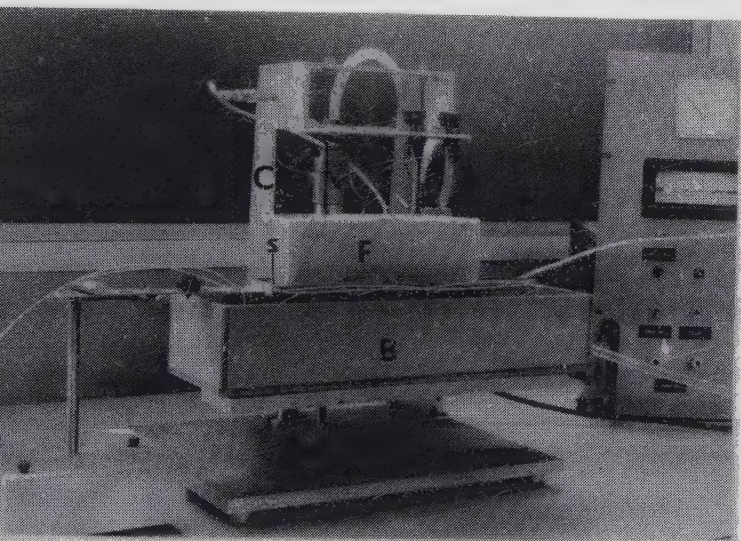


Fig1211 Dispositif de Trempe

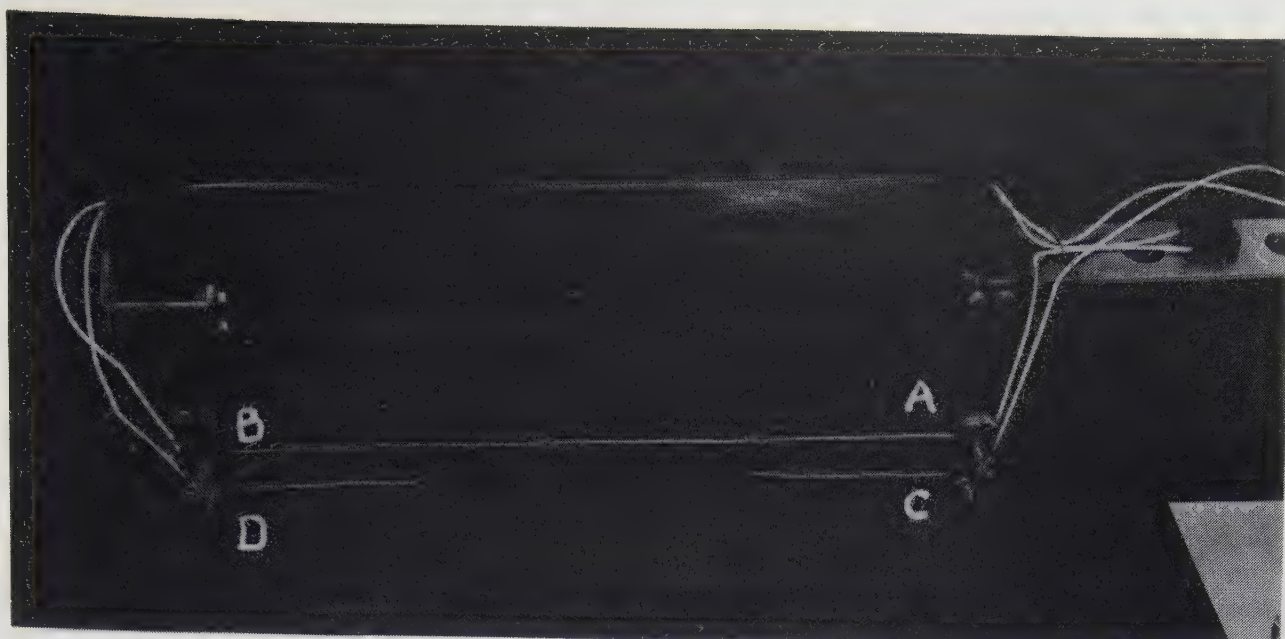


Fig1212 Porte echantillon de Trempe

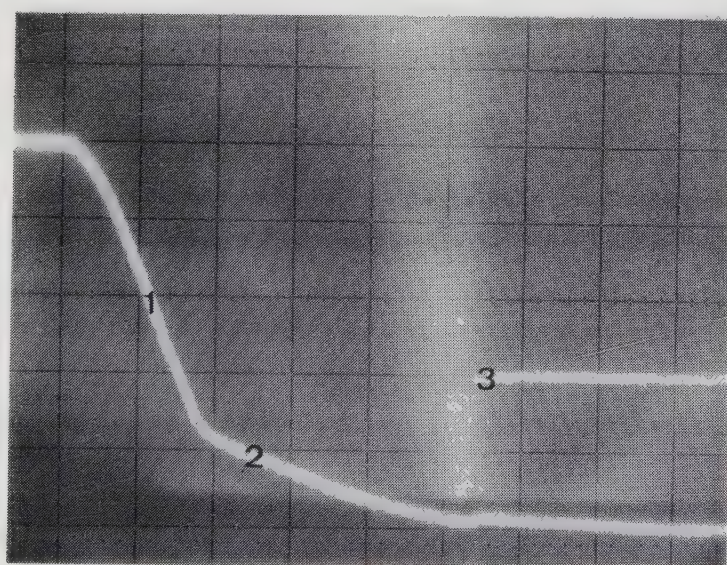


Fig1231 Oscillogramme de Trempe

les bornes C et D serrent les prises de potentiel et permettent des mesures de résistance dans le four et pendant la trempe. La plaquette isolante des bornes B et D est fixée à une lame élastique très souple qui tend le fil et absorbe sa contraction thermique pendant la trempe.

Nous avons vérifié que la température d'un fil est homogène à l'intérieur du four en lui substituant un thermocouple platine-platine rhodié de même diamètre. On a déplacé la soudure du couple de part et d'autre du milieu du four sur une distance de 10 cm correspondant à la longueur utile des échantillons. L'écart de température entre le milieu et les extrémités de l'échantillon diminue avec la température ; il est de 2°C à 500°C et au plus de $0,5^{\circ}\text{C}$ à 400°C .

2.2 Mesure des températures de trempe

L'homogénéité de température des échantillons et la connaissance précise de leur température moyenne initiale T_q sont importantes, au moins pour déterminer l'énergie de formation des lacunes et les énergies de liaison lacune-soluté.

Nous déterminerons la température T_q d'après le rapport de résistance $\beta(T)$ des échantillons entre T et $20,0^{\circ}\text{C}$. La résistance de l'échantillon est mesurée à 20°C avant chauffage, puis à la température T . Nous utilisons les valeurs $\beta(T)$ publiées par Simmons et Balluffi (1960 a) dans le cas de l'aluminium pur. Dans leur détermination, l'incertitude sur les températures est très approximativement de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. De plus, nos mesures des résistances à 20°C et dans le four, introduisent une erreur inférieure à $\pm 1^{\circ}\text{C}$. L'incertitude totale sur la température de trempe réelle est au maximum de $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$.

Pour les alliages, nous avons calculé, à partir des valeurs publiées par Simmons et Balluffi pour l'aluminium pur, les rapports de résistance entre T et 20°C en faisant deux hypothèses :

- a) la règle de Matthiessen est vérifiée à 20°C et à T ;
- b) la dilatation thermique est la même entre 20°C et T dans les alliages dilués et l'aluminium pur.

On peut commettre une erreur systématique sur la température des alliages du fait des hypothèses sur lesquelles repose notre étalonnage. Pour vérifier celui-ci, nous avons substitué un fil d'aluminium pur à un fil d'alliage avec une régulation donnée du four ; dans ces conditions, on trouve la même température d'après les rapports $\beta(T)$ respectifs, à la précision des mesures électriques près ($\pm 1^{\circ}\text{C}$).

En conclusion, nous estimons que la température de trempe moyenne des échantillons est connue à $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ près. Dans le domaine des températures de trempe où nous devons déterminer avec précision la valeur de la résistivité des lacunes trempées ($T_q < 400^{\circ}\text{C}$), les différences entre la température de trempe moyenne et la température réelle le long de l'échantillon sont très faibles (au plus quelques $0,1^{\circ}\text{C}$) ; aussi nous pouvons négliger cette hétérogénéité de températures.

.../...

2.3 Efficacité de la trempe

Nous suivons la température des échantillons pendant les trempes par leur résistance électrique. Un courant constant les traverse et la tension aux bornes des prises de potentiel est approximativement linéaire en fonction de leur température moyenne. En appliquant cette tension aux plaques de déviation verticale d'un oscilloscope dont le balayage horizontal est linéaire en fonction du temps, on suit la variation de température pendant la trempe.

Nous avons ainsi comparé l'efficacité de plusieurs milieux de trempe et observé l'effet du diamètre des fils sur leur vitesse moyenne de refroidissement. L'eau pure constitue un excellent milieu de trempe ; on augmente encore son efficacité en y dissolvant un sel stable qui de plus abaisse sa température de solidification ; nous avons essayé les mélanges eutectiques eau - CaCl_2 et eau - NaCl portés respectivement à -35 à -10°C , températures où ces liquides sont encore fluides.

L'oscillogramme de la figure I 231 montre l'aspect général des courbes de refroidissement obtenues : on observe tout d'abord un refroidissement linéaire rapide (1) jusque vers 100°C , le refroidissement est ensuite plus lent (2) jusqu'à la température du liquide de trempe. Le signal (3) indique la fin de la translation du four. Nous caractérisons l'efficacité de la trempe par la vitesse de trempe dans la partie linéaire. Pour un fil de diamètre $0,62 \text{ mm}$, cette vitesse est du même ordre ($1,5$ à $2 \cdot 10^4^\circ \text{C/s}$) dans l'eau pure à 20°C et l'eau CaCl_2 à -35°C ; la trempe est plus rapide dans le mélange eau- NaCl à -10°C ($2,5$ à $3 \cdot 10^4^\circ \text{C/s}$). La vitesse de trempe diminue quand on augmente le diamètre des fils, de 4 à $5 \cdot 10^4^\circ \text{C/s}$ pour un diamètre de $0,45 \text{ mm}$ à $2,5$ à $3 \cdot 10^4^\circ \text{C/s}$ pour un diamètre de $0,62 \text{ mm}$ dans le mélange eau - NaCl ; mais elle ne dépend pratiquement pas de la température de trempe T_q . La différence de température entre le coeur et la surface des fils est faible pendant la trempe : au maximum 9°C d'après le flux de chaleur à travers la surface.

Nous avons choisi comme liquide de trempe le mélange eau - NaCl refroidi à -10°C qui donne une grande vitesse de trempe (2 à $4,5 \cdot 10^4^\circ \text{C/s}$) au dessus de 100°C . Entre $+100$ et -10°C , la vitesse de trempe diminue et sa valeur moyenne est d'environ $3 \cdot 10^3^\circ \text{C/s}$. Les lacunes s'éliminent rapidement à -10°C dans l'aluminium ; aussi, nous transférons le porte échantillon en moins de 2 secondes de l'eau salée à l'azote liquide.

D'après les revenus isothermes effectués à -20 et 0°C après trempe, on peut évaluer directement la perte de lacunes pendant le maintien de l'échantillon à -10°C . Il s'élimine par seconde $0,3$ à 1% de la concentration initiale de lacunes après trempe depuis 550°C , et après trempe depuis 400°C et moins, la proportion est inférieure à $0,1\%$ par seconde. La perte de lacunes par le maintien de l'échantillon de 2 secondes à -10°C est donc négligeable après trempe depuis $T_q \leq 400^\circ \text{C}$.

.../...

Nous avons estimé la perte de lacunes pendant la trempe en extrapolant à haute température la perte de lacunes effectivement observée pendant les revenus isothermes effectués entre - 20 et + 100° C après trempe depuis 400° C. La perte de lacunes par seconde est connue à une température T_0 ; nous supposons qu'elle augmente avec la température de façon proportionnelle à la fréquence de sauts des monolacunes. Ainsi un temps dt passé à la température T est équivalent au temps dt_0 passé à la température T_0 avec :

$$\frac{dt_0}{dt} = \frac{\exp \left(- \frac{EM_1}{kT} \right)}{\exp \left(- \frac{EM_1}{kT_0} \right)} \quad EM_1 = \text{énergie de migration des monolacunes}$$

On en déduit le temps de maintien τ à la température T_0 qui équivaut au temps passé pendant la trempe aux différentes températures. Pour une trempe à vitesse de refroidissement constante, on obtient :

$$\tau = \frac{d}{T_q - T_0} \int_{T_0}^{T_q} \exp - \frac{EM_1}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) dT$$

d = durée de trempe

T_q = température de trempe

T = température à un instant donné

T_0 = température à laquelle est déterminée le temps équivalent

Entre + 100° C et - 10° C, où la trempe est la plus lente, on trouve, en se rapportant à l'isotherme à 20° C, $\tau \sim 1$ seconde, ce qui n'a pas de conséquences lorsque $T_q < 400^\circ$ C. Entre T_q et 100° C, le temps τ dépend fortement de T_q : on trouve $\tau = 440$ s avec $T_q = 400^\circ$ C et $\tau = 95$ s avec $T_q = 325^\circ$ C, pour une vitesse de trempe de $3 \cdot 10^4^\circ$ C/s. La perte de lacunes serait de 25 % de la concentration initiale dans le premier cas et de 7 % dans le second cas. De plus, τ est inversement proportionnel à la vitesse de trempe et la perte de lacunes serait de 17 % de leur concentration initiale pour les fils de 0,45 mm et de 35 % pour les fils de 1 mm lorsque $T_q = 400^\circ$ C.

Les pertes ainsi calculées sont certainement beaucoup trop fortes car nous avons observé qu'en dessous de $T_q = 400^\circ$ C, la résistivité des lacunes trempées ne dépend pas, à la précision des mesures près, du diamètre des fils (entre 0,45 et 1 mm). Pour les fils les plus fins, les pertes sont certainement inférieures à l'incertitude totale des mesures qui est au maximum de ± 3 % (chapitre II 4). Dans ces conditions ($T_q < 400^\circ$ C), les lacunes s'éliminent essentiellement sur les dislocations (chapitre IV 113). Il est donc probable que ce sont surtout les dislocations provenant des déformations de trempe qui interviennent et que celles-ci ne se forment qu'à des températures relativement basses pendant la trempe.

..., ...

Par ailleurs, nous avons vérifié que la surface libre et les joints de grains éliminent très peu de lacunes pendant la trempe. Nous avons supposé que ces surfaces absorbent toutes les lacunes contenues dans un feuillet de $1\ \mu$ d'épaisseur : $1\ \mu$ est la largeur des bandes qui bordent les joints de grains et sont dépourvues de boucles de dislocations après trempe depuis 550°C (figure IV 1123). Comme la taille des grains est d'environ $1\ 000\ \mu$ dans les fils et $100\ \mu$ dans les rubans, on trouve que la perte de lacunes (avec $T_q = 550^\circ\text{C}$) est de 1,5 % de leur concentration initiale dans les fils les plus fins ($450\ \mu$) et de 6 % dans les rubans de $100\ \mu$ d'épaisseur. Compte tenu de l'augmentation de la fréquence de sauts des lacunes entre 400 et 550°C , on calcule que dans les fils de diamètre égal et supérieur à $0,45\text{ mm}$, la perte de lacunes sur les surfaces serait inférieure à 0,5 % de leur concentration initiale lorsque $T_q < 400^\circ\text{C}$, ce qui est négligeable.

I. 3 - TRAITEMENTS THERMIQUES DE REVENU

Nous utilisons la résistivité, d'une part pour mesurer à un facteur près la concentration de lacunes trempées, d'autre part pour analyser leur élimination. Les mesures de résistance étant effectuées dans l'hélium liquide, la restauration est discontinue et suppose des transferts entre les thermostats et le cryostat à l'hélium. Nous avons vérifié, pour un échantillon trempé depuis 550°C , que plusieurs passages rapides entre un récipient d'azote liquide et le cryostat ne modifient pas la résistance mesurée dans l'hélium liquide.

Nous effectuons les traitements thermiques de restauration de la résistivité par immersion des porte-échantillons dans des bains liquides de façon à ce que la température désirée soit atteinte rapidement. Un cryostat à alcool éthylique est utilisé entre -100 et $+40^\circ\text{C}$, il est réfrigéré par une circulation intermittente d'azote liquide et régulé à $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Un thermostat à huile permet les revenus de 40°C à 160°C . Pour les revenus entre 160 et 240°C , nous enlevons les échantillons de leur support et nous les mettons dans un bain d'huile placé dans une étuve. Jusqu'à $+40^\circ\text{C}$, on trempe directement les échantillons dans l'azote liquide après chaque revenu, au-dessus de 40°C , on effectue un lavage intermédiaire dans l'éther pour éliminer l'huile des thermostats.

I. 4 - MESURES DE RESISTIVITE

Nous cherchons à connaître la résistivité des défauts du réseau cristallin. La règle de Matthiessen exprime qu'à une température donnée θ , la résistivité est la somme d'un terme d'agitation thermique ρ_θ (ou résistivité idéale) approximativement indépendant des défauts du réseau et d'un terme dû aux défauts ρ_R (ou résistivité résiduelle) indépendant de θ .

$$\rho = \rho_\theta + \rho_R \quad \text{avec} \quad \rho_R = \sum A_i C_i$$

.../...

ρ_R peut s'écrire sous la forme d'une somme de termes dus à chacun des défauts et proportionnels à leur concentration C_i .

A la température de l'hélium liquide ($4,2^\circ$ K sous la pression atmosphérique), le terme ρ_0 est petit devant ρ_R ($\rho_0 = 0,008 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm}$ d'après Reich 1961), y compris dans l'aluminium le plus pur à l'état recuit où $\rho_R = 0,3 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm}$. Dans ces conditions, nous mesurons les variations de ρ_R avec un maximum de précision et les résultats ne sont pas affectés par les variations possibles de la température d'ébullition de l'hélium en fonction de la pression atmosphérique.

Etant donné les dimensions de nos échantillons, leur résistance électrique à $4,2^\circ$ K est comprise entre $10^{-6} \Omega$ et $3 \cdot 10^{-3} \Omega$. Nous appliquons à ces résistances un courant maximal de 1 A débité par une alimentation stabilisée à 10^{-5} près et calibrée à 10^{-4} près (Fluke 382 A). La différence de potentiel entre les prises soudées sur l'échantillon est mesurée par deux méthodes différentes :

- a) la tension primaire est appliquée à un amplificateur galvanométrique (Sefram - Amplispot) de gain 10^5 . La tension de sortie de l'amplificateur, de l'ordre du volt, est mesurée à l'aide d'un voltmètre digital à 4 décades. La résolution en tension de l'ensemble est de ± 1 nanovolt et la reproductibilité des mesures est de ± 5 nanovolts. Nous mesurons avec cet ensemble les résistances comprises entre $1 \cdot 10^{-6} \Omega$ et $1 \cdot 10^{-4} \Omega$ avec une incertitude relative de $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ sur les résistances les plus faibles et de moins de $1 \cdot 10^{-3}$ sur les valeurs les plus élevées.
- b) la tension primaire est mesurée directement au moyen d'un potentiomètre calibré par rapport à une pile étalon (Tinsley Stabaumatic). La résolution en tensions de cet appareil est de ± 10 nanovolts et la reproductibilité des mesures est du même ordre. Cet appareil étant extrêmement stable et calibré, les résistances sont mesurées avec une précision relative comprise entre $\pm 10^{-4}$ et $\pm 10^{-5}$ suivant leur valeur.

La difficulté des mesures tient à l'ordre de grandeur de la résistivité des lacunes par rapport aux autres défauts et surtout les solutés. La résistivité totale des lacunes varie de $0,27 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm}$ à $17 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm}$ suivant la température de trempe (300 à 550° C) alors que la résistivité du soluté s'étend dans nos expériences de $0,3 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm}$ à $1\,000 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm}$ entre l'aluminium le plus pur et un alliage à 2 % environ. Dans l'aluminium pur et les alliages très dilués, la résistivité des lacunes est du même ordre que celle des autres défauts et l'amplificateur galvanométrique sensible, mais relativement moins précis, convient très bien aux mesures. Le potentiomètre, légèrement moins sensible, est mieux adapté à la mesure des variations de résistivité $\Delta\rho$ petites devant la résistivité totale $\rho \left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \right)$ compris entre 10^{-1} et 10^{-3} , cas des alliages contenant 0,1 à 2 % de soluté).

.../...

Nous mesurons la résistance électrique des échantillons à l'hélium liquide R_{He} et nous calculons leur résistivité ρ_{He} d'après :

$$R_{He} = \rho_{He} \left(\frac{L}{S} \right)_{He} \quad \begin{array}{l} L = \text{longueur des échantillons} \\ S = \text{section des échantillons} \end{array}$$

Pour obtenir $\left(\frac{L}{S} \right)_{He}$, nous déterminons le rapport $\left(\frac{L}{S} \right)$ à $20^\circ \text{ C} \pm 0,01^\circ \text{ C}$ en divisant la résistance mesurée des échantillons par leur résistivité à cette température, puis nous le corrigeons de la dilatation thermique entre la température de l'hélium liquide et 20° C . Nous prenons pour résistivité de l'aluminium pur $\rho_{20^\circ \text{ C}} = 2,655 \mu \Omega \text{ cm}$ et pour les alliages, nous ajoutons à cette valeur, la résistivité résiduelle de leur soluté.

L'incertitude relative sur la résistivité des lacunes est maximale pour les basses températures de trempe : de 1 à 2 % après trempe depuis 300° C . Elle diminue à concentration de lacunes croissante et elle est inférieure à $2 \cdot 10^{-3}$ après trempe depuis 400° C et plus. Dans les mesures potentiométriques, cette incertitude ne dépend pas de la concentration des alliages, à courant de mesure donné.

I. 5 - OBSERVATION DE LA STRUCTURE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE

Nous cherchons surtout à connaître la concentration des lacunes coalescées en boucles de dislocation. Nous faisons subir aux rubans destinés à la microscopie électronique les mêmes traitements de trempe et de revenu qu'aux fils. Nous mesurons toujours leur résistivité résiduelle après trempe et pendant le revenu pour nous assurer de la correspondance entre les courbes de revenu et l'état structural.

La structure est observée dans les états stables, généralement après revenu jusqu'à 20° C ou 100° C . De plus, l'amincissement électrolytique est fait à une température plus basse (-20° C).

Le comptage des boucles de dislocation est effectué sur des plages de $20 \mu^2$. L'épaisseur des lames minces est mesurée sur ces plages tous les microns. On tient compte de la proportion de boucles visibles sur les micrographies suivant leur nature et le vecteur diffraction des électrons. La concentration de lacunes qui contribuent à la formation des boucles de dislocation dépend du carré de leur diamètre : la mesure de ce diamètre est améliorée en utilisant la méthode du "weak beam" qui donne des images plus fines (Guyot et Melle Castre 1971) et permet de résoudre les boucles de petit diamètre (environ $50 \text{ \AA}$).

CONCLUSION

Dans nos expériences, la trempe des échantillons est l'opération la plus délicate. Nous nous sommes attachés à obtenir une bonne précision sur leur température initiale, et nous avons évalué l'efficacité de la méthode de trempe employée. La connaissance de ces paramètres est particulièrement importante aux températures de trempe où nous mesurons l'énergie de formation des lacunes ($400 < T_q < 280^\circ \text{ C}$).

.../...

Notre erreur sur la température initiale de trempe des échantillons est inférieure à $\pm 1,5^{\circ} \text{C}$; leur hétérogénéité de température dans le four de trempe est négligeable lorsque $T_q \leq 400^{\circ} \text{C}$.

Les vitesses de trempe des fils s'échelonnent entre 2 et $5 \cdot 10^4^{\circ} \text{C/s}$ suivant leurs diamètres (1 à 0,45 mm). Pour les fils les plus fins, la perte de lacunes pendant la trempe est petite pour $T_q \leq 400^{\circ} \text{C}$, devant l'ensemble des erreurs de mesures qui est de l'ordre de $\pm 3 \%$, comme nous le verrons au chapitre II.

En ce qui concerne la résistivité des lacunes, nous avons déterminé l'erreur de mesure électrique. Elle est maximale après trempe depuis les basses températures : 1 à 2 % pour $T_q = 300^{\circ} \text{C}$. Elle est de moins de 0,2 % après trempe depuis 400°C et plus.

CHAPITRE II

MESURE DE L'ENERGIE DE FORMATION DES LACUNES
DANS L'ALUMINIUM PUR

II. 1 - PRINCIPE DE LA MESURE

Dans le métal pur, la concentration des lacunes $C_L (T)$ en équilibre thermodynamique à la température T s'écrit :

$$C_L (T) = \exp \frac{S_F}{k} \times \exp \frac{- E_F}{kT}$$

S_F : entropie de formation des lacunes

E_F : énergie de formation des lacunes

k : constante de Boltzmann

En trempant un fil depuis une température initiale T_q , on retient en sursaturation une fraction f des lacunes présentes à l'équilibre à cette température. Les lacunes en excès augmentent la résistivité résiduelle d'une quantité $\Delta \rho (T_q)$ par rapport à un état du métal où elles sont en concentration négligeable. Si nous supposons que $\Delta \rho (T_q)$ est proportionnel à la concentration de lacunes retenues par la trempe et si, dans un certain domaine de températures, f est très voisin de 1, $\Delta \rho (T_q)$ est proportionnel à la concentration de lacunes à la température T_q :

$$\Delta \rho (T_q) = \rho_L \exp \frac{S_F}{k} \exp \frac{- E_F}{kT_q}$$

ρ_L = résistivité spécifique des lacunes

Dans ces conditions, le diagramme $\text{Log} [\Delta \rho (T_q)] = f \left(\frac{1}{T_q} \right)$ est une droite de pente $-\frac{E_F}{k}$, ce qui détermine E_F . Pour obtenir S_F , il faudrait connaître ρ_L .

II. 2 - METHODE EXPERIMENTALE

2.1 Mesure de la résistivité des lacunes trempées

Nous prenons pour résistivité des lacunes trempées depuis une température T_q : $\Delta \rho (T_q)$, la différence de résistivité résiduelle d'un même fil après trempe et après élimination des lacunes. Nous verrons au chapitre IV que pour $T_q > 400^\circ \text{ C}$, on commence à observer une coalescence des lacunes en boucles de dislocations stables jusqu'à 100° C , ces boucles disparaissant en 10 minutes à 220° C ; par contre pour $T_q < 350^\circ \text{ C}$, les lacunes s'éliminent directement et disparaissent sans former de boucles en 15 heures à 20° C , à la précision des mesures de résistivité près.

Aussi, dans le domaine de températures compris entre 250 et 350° C , nous avons déterminé $\Delta \rho (T_q)$ à la fois après un maintien de 15 heures à 20° C et de 10 minutes à 220° C . Pour $T_q > 350^\circ \text{ C}$, nous avons seulement utilisé le traitement de 10 minutes à 220° C .

... / ...

2.2 Détermination de l'efficacité des trempes

Il est probable qu'une partie des lacunes existant à l'équilibre à la température T_q est perdue pendant la trempe. La fraction f des lacunes conservée par la trempe augmente avec la vitesse de trempe. Si, en modifiant la vitesse de trempe, la résistivité des lacunes trempées ne varie pratiquement pas, la fraction f est vraisemblablement voisine de 1. Pour savoir si nous sommes dans ce cas, nous avons trempé des fils de différents diamètres $\phi = 1 - 0,62 - 0,45$ mm.

2.3 Mesure de la température de trempe T_q

Elle a été décrite au paragraphe 2.2 du chapitre I ; l'erreur sur T_q est inférieure à $\pm 1,5^\circ$ C.

II. 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- Aluminium de zone fondue

Nous avons fait varier la température de trempe entre 250 et 550° C. Pour les températures comprises entre 250 et 350° C, la résistivité des lacunes $\Delta\rho(T_q)$ ne dépend pas sensiblement de la température d'élimination des lacunes 20 ou 220° C. Nous avons toutefois retenu seulement les valeurs après revenu à 20° C (voir paragraphe II 4). Entre 250 et 380° C, $\Delta\rho(T_q)$ ne dépend pas du diamètre des fils.

Nous avons porté sur la figure II 31, les valeurs de $\text{Log } \Delta\rho(T_q)$ en fonction de $\frac{1}{T_q}$. Entre 280° C et 380° C, les points expérimentaux sont très bien alignés le long d'une droite dont la

pente correspond à $0,72$ eV comme énergie de formation des lacunes E_f . Au-dessus de 400° C, $\Delta\rho(T_q)$ est inférieur à la valeur extrapolée. Les points expérimentaux s'écartent d'autant plus de la droite que la température est plus élevée et le diamètre des fils plus grand. Entre 280 et 250° C, l'erreur de mesure sur $\Delta\rho(T_q)$ devient relativement importante ; les points expérimentaux tendent à se situer au-dessus de la droite tracée entre 280 et 380° C.

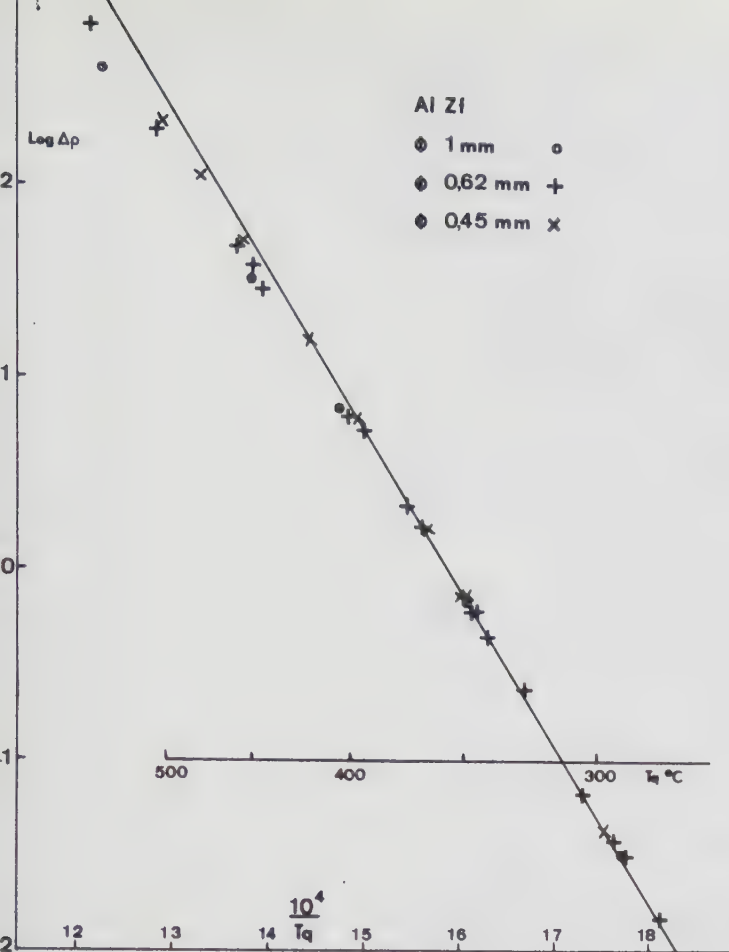
- Aluminium superraffiné

Nous avons aussi trempé des fils d'aluminium superraffiné qui constitue le métal de base de nos alliages. Les résultats sont donnés sur la figure II 3 2 où nous avons reporté la droite tracée sur la figure précédente pour l'aluminium de zone fondue. On voit que les impuretés de l'aluminium superraffiné n'ont pas d'effet sensible sur la résistivité des lacunes trempées.

II. 4 - DISCUSSION DES RESULTATS

Les mesures sur les fils les plus fins ($0,45$ mm) donnent vraisemblablement les résultats les plus précis : meilleure rétention des lacunes par trempe dans un plus large domaine de températures et plus grande précision dans la mesure électrique de $\Delta\rho(T_q)$; les déformations de trempe risquent toutefois d'être plus importantes pour ces fils mais cet effet parasite reste petit. La figure II 4 1 regroupe nos résultats sur les fils de $0,45$ mm en aluminium

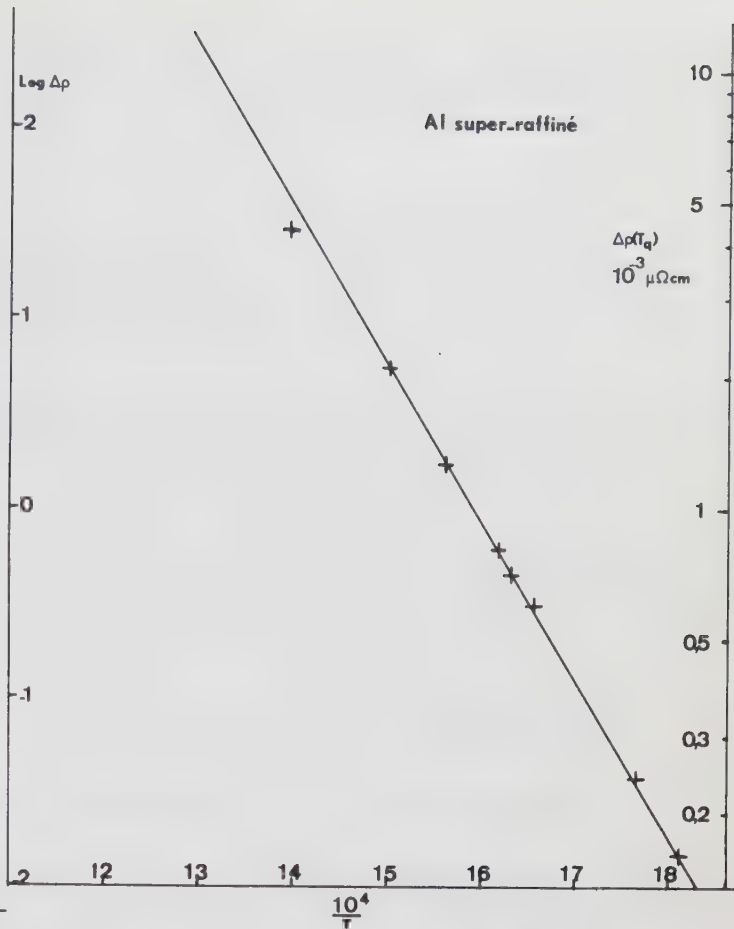
.../...



II 31 - RESISTIVITE DES LACUNES EN FONCTION DU DIAMETRE DES ECHANTILLONS

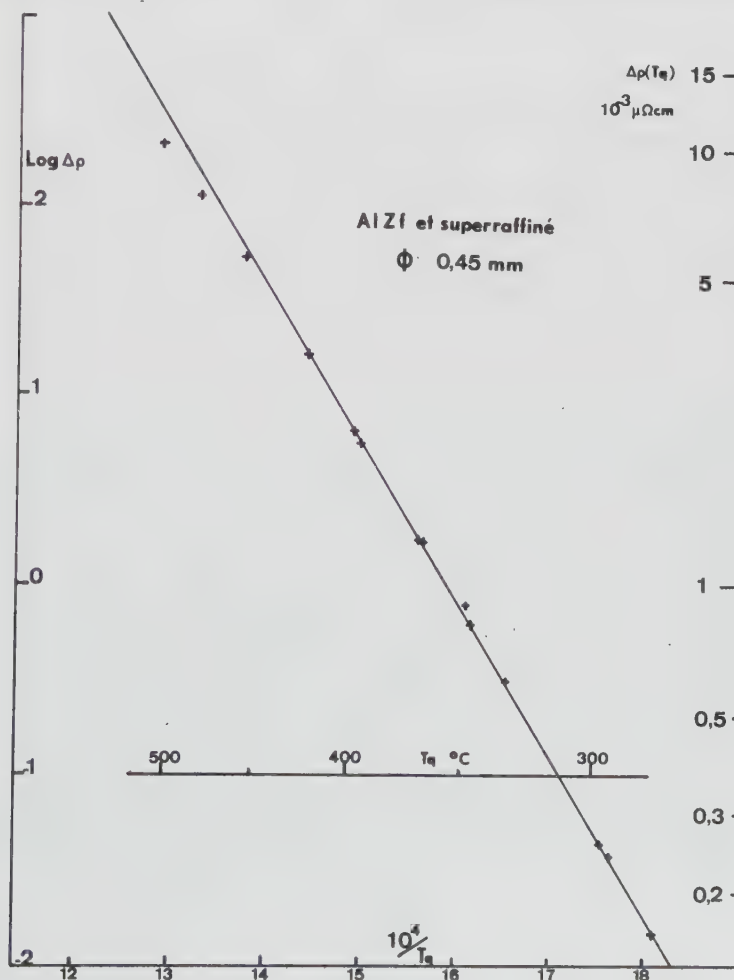
EN ALUMINIUM DE ZONE FONDUE

$$\text{Log } \Delta\rho (T_q) = f\left(\frac{1}{T_q}\right)$$



II 32 - RESISTIVITE DES LACUNES DANS L'ALUMINIUM SUPERRAFFINE

$$\text{Log } \Delta\rho (T_q) = f\left(\frac{1}{T_q}\right)$$



II 41 RESISTIVITE DES LACUNES DANS LES FILS DE DIAMETRE 0,45 mm $\text{Log } \Delta\rho (T_q) = f\left(\frac{1}{T_q}\right)$

de zone fondue et superraffiné entre 280 et 550° C. Entre 280 et 420° C, les points expérimentaux sont alignés ; pour déterminer la pente de la droite et discuter de sa marge d'incertitude, nous allons examiner les erreurs systématiques et aléatoires de mesures.

Les erreurs aléatoires ont été calculées au chapitre I :

- pour la température, l'erreur est inférieure à $\pm 1,5^\circ \text{ C}$
- pour la mesure de résistivité, l'erreur varie avec la température ; à 280° C, elle est inférieure à $\pm 2 \%$ et à 400° C, inférieure à $\pm 0,2 \%$.

Avec ces marges d'erreurs et en exceptant le point situé à 350° C, les pentes extrêmes des droites qui interceptent toutes les mesures entre 280 et 420° C, donnent :

$$0,700 < E_F < 0,735 \text{ eV}$$

L'opération de trempe introduit des erreurs qui ont surtout un caractère systématique :

- a) élimination pendant la trempe d'une partie des lacunes présentes à la température T_q ;
- b) restauration éventuelle des dislocations de trempe pendant l'élimination des lacunes à 20° C ou 220° C ;
- c) présence de lacunes supplémentaires dues aux écrouissages de trempe.

Le phénomène a) qui diminue $\Delta \rho (T_q)$, augmente en valeurs relatives avec T_q . Il est vraisemblable que les écrouissages de trempe augmentent moins vite avec T_q que $\Delta \rho (T_q)$. Aussi, ces trois effets ont tendance à diminuer la valeur E_F mesurée et nous allons les discuter.

Aux températures où nous mesurons E_F , $\Delta \rho (T_q)$ est indépendant du diamètre des fils et, par conséquent, de la vitesse de trempe entre 15 000 et 50 000° C/Δ. Il est donc probable que nos trempes conservent une fraction f des lacunes voisine de 1 ou du moins que f varie peu, pour $T_q < 400^\circ \text{ C}$. D'autre part, on peut évaluer la diminution de f aux températures où les points expérimentaux s'écartent de la droite extrapolée ; pour des fils de diamètre 0,45 mm (figure II 3), elle est de 6 % entre 400 et 500° C. En supposant une variation aussi importante de f entre 280 et 400° C, on sous-estimerait E_F de moins de 0,02 eV. Il est donc vraisemblable que l'effet a) est négligeable entre 280 et 400° C. On remarquera que c'est au dessus de 400° C que les lacunes commencent à coalescer en boucles ; ce changement dans le mode d'élimination des lacunes explique peut-être l'écart assez brutal des points expérimentaux à partir de cette température.

On peut estimer la résistivité des lacunes et des dislocations dues aux déformations de trempe (effets b) et c)) grâce à des expériences de restauration de la résistivité après écrouissage (Wintenberger 1958) : quand on écrouit un fil à 20° C, la résistivité des lacunes introduites est voisine de celle des dislocations de plus, la part relative des lacunes dans la résistivité diminue quand on augmente la température. Par ailleurs, l'essentiel des dislocations s'élimine en 10 minutes à 220° C, alors qu'elles sont en grande partie conservées après un maintien de 15 heures à 20° C. Ainsi la différence entre la résistivité après un maintien

.../...

de 15 heures à 20° C et un maintien supplémentaire de 10 minutes à 220° C donne approximativement la résistivité des dislocations de trempe : elle est au maximum de $5 \cdot 10^{-6} \mu\Omega\text{cm}$ et varie peu avec la température de trempe entre 280 et 350° C. Si nous supposons, à la limite, que les déformations de trempe créent une concentration de lacunes ayant la même résistivité que les dislocations ($5 \cdot 10^{-6} \mu\Omega\text{cm}$), on mesure, après revenu à 20° C, une valeur de $\Delta\rho$ (Tq) par excès ; l'erreur relative serait négligeable à 350° C et atteindrait au plus + 3 % à 280° C. En admettant la possibilité de cette erreur, on est conduit à sous-estimer E_F de moins de 0,010 eV. Compte-tenu des erreurs aléatoires, nous avons :

$$0,700 < E_F < 0,745 \text{ eV}$$

Nous prendrons donc

$$E_F = 0,72 \text{ eV}$$

avec une erreur voisine de $\pm 0,02 \text{ eV}$.

CONCLUSIONS

Nous trouvons comme énergie de formation des lacunes dans l'aluminium pur :

$$E_F = 0,72 \pm 0,02 \text{ eV}$$

Cette valeur est plus petite que celles généralement obtenues avec des expériences analogues de 0,75 à 0,77 eV. Cependant Bass (1967) trouve $E_F = 0,71 \text{ eV}$ par extrapolation de ses résultats expérimentaux à vitesse de trempe infinie ; après examen critique des mesures précédentes, il propose $0,73 \pm 0,03 \text{ eV}$ comme valeur la plus vraisemblable de l'énergie de formation des lacunes dans l'aluminium.

En dépit de l'accord apparent des expérimentateurs sur une valeur comprise entre 0,75 et 0,77 eV, les mesures de résistivité $\Delta\rho$ (Tq) des lacunes sont dispersées. Nos valeurs expérimentales sont très voisines de celles publiées par Bradshaw et Pearson (1957), Duckworth et Burke (1966) et Bass (1967). Panseri et Federighi (1958) obtiennent des valeurs plus petites de 30 à 40 % qui peuvent s'expliquer par le diamètre important de leurs échantillons. Par contre, nous comprenons mal les résistivités deux fois plus élevées obtenues par Takamura, Okazaki et Greenfield (1965) dans des échantillons de mêmes diamètres que les nôtres et avec des trempes analogues.

Il faut souligner l'importance de la mesure des températures initiales de trempe quand on détermine l'énergie de formation des lacunes. En effet, la température est toujours déduite de la résistance électrique des échantillons et l'étalonnage adopté n'est indiqué que par Bass (1967). Nous trouvons par exemple $E_F = 0,75 \text{ eV}$ au lieu de 0,72 eV si nous déterminons nos températures d'après les valeurs de résistances de Pochapsky (1953) au lieu de celles de Simmons et Balluffi (1960 a) (ces dernières étant sans doute plus exactes).

Les concentrations de lacunes ont été mesurées à l'équilibre en comparant la dilatation macroscopique à celle du paramètre cristallin. Ainsi, Simmons et Balluffi (1960 b) et Bianchi, Malléjac, Janot et Champier (1966) ont respectivement obtenu $E_F = 0,76$ et $E_F = 0,71 \text{ eV}$. Les concentrations de lacunes mesurées dans ces deux expériences sont très voisines. En les rapprochant de nos valeurs de résistivité des lacunes trempées, nous trouvons comme résistivité spécifique des lacunes :

$$\rho_L \sim 1 \mu\Omega\text{cm par } \%$$

.../...

Ainsi, les concentrations de lacunes trempées varient de $1,6 \cdot 10^{-6}$ à 280°C à $2,41 \cdot 10^{-5}$ à 400°C , pour atteindre $1,65 \cdot 10^{-4}$ à 550°C .

D'après l'énergie de liaison lacune-lacune trouvée au chapitre IV ($0,15 \text{eV}$), la proportion de bilacunes est négligeable après trempe avec $T_q = 280^{\circ} \text{C}$, mais pourrait atteindre 10 % de la concentration des lacunes pour $T_q = 400^{\circ} \text{C}$ en supposant réalisé l'équilibre entre lacunes et bilacunes à la température du bain de trempe (-10°C). Si la résistivité d'une bilacune ne diffère pas de plus de 10 % de celle de deux lacunes, cet effet n'a pas d'action sur la valeur de l'énergie de formation.

CHAPITRE III

MESURE DE L'ENERGIE DE LIAISON
ENTRE LACUNES ET ATOMES DE SOLUTES

III. 1 - PRINCIPE DE LA MESURE

Le modèle de Lomer (1957) décrit le comportement des alliages dilués. Ce modèle suppose que les atomes de soluté sont isolés et que les lacunes et les atomes de solutés ne s'associent que sous forme de couples dont l'interaction se limite aux premiers voisins. Soit B , l'énergie de liaison du couple lacune-atome de soluté ; l'énergie de formation des lacunes n'ayant pour premiers voisins que des atomes du solvant est E_F , énergie de formation des lacunes du métal pur. Les lacunes situées en position de premiers voisins des atomes de soluté ont pour énergie de formation ($E_F - B$). La concentration de lacunes d'un alliage cubique à faces centrées où la coordinance est 12 s'écrit :

$$C'_L(T) = (1 - 12 C_I) \exp \frac{S_F}{k} \exp \frac{-E_F}{kT} + 12 C_I \exp \frac{S'_F}{k} \exp \frac{-(E_F - B)}{kT}$$

C_I : concentration atomique du soluté

S'_F : entropie de formation des lacunes couplées

En supposant de plus que $S'_F = S_F$, on obtient la formule de Lomer :

$$\begin{aligned} C'_L(T) &= \left[(1 - 12 C_I) + 12 C_I \exp \frac{B}{kT} \right] C_L(T) \\ &= \alpha(T) C_L(T) \end{aligned}$$

où $C_L(T)$ est la concentration de lacunes dans le métal pur.

Dans le cas d'une attraction entre lacunes et atomes de solutés ($B > 0$), le terme $\alpha(T)$ est plus grand que 1 et sa valeur dépend de B , C_I et T . On définit une énergie de formation apparente des

lacunes $E_F^* = -k \frac{\partial \log C'_L(T)}{\partial (1/T)}$ plus petite que E_F qui est

fonction de B , C_I et T :

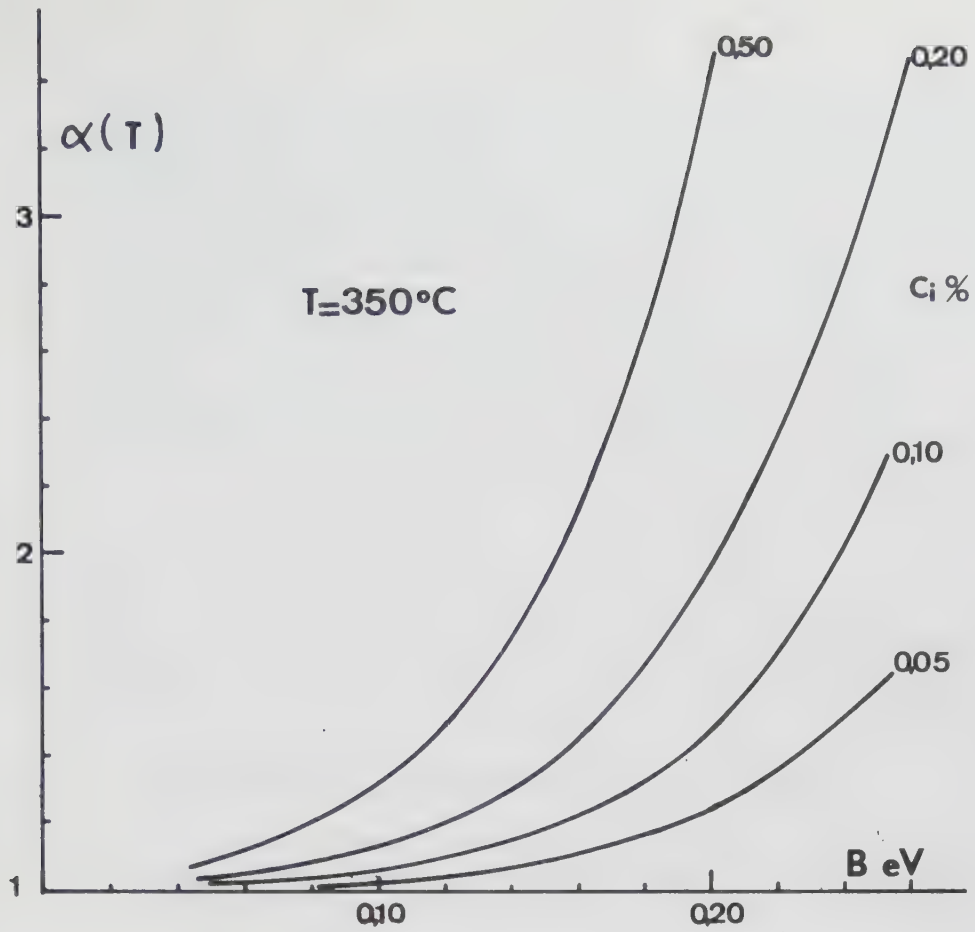
$$\begin{aligned} E_F^* &= E_F - \frac{12 C_I B \exp \frac{B}{kT}}{1 - 12 C_I + 12 C_I \exp \frac{B}{kT}} \\ &= E_F - \Delta E \end{aligned}$$

Nous donnons les valeurs de $\alpha(T)$ et de ΔE en fonction de B à 350° C, sur les figures III 11 et III 12, pour différentes valeurs de C_I .

Si, pour plusieurs températures T , l'on connaît $C'_L(T)$ et $C_L(T)$, on peut en principe obtenir B par deux méthodes :

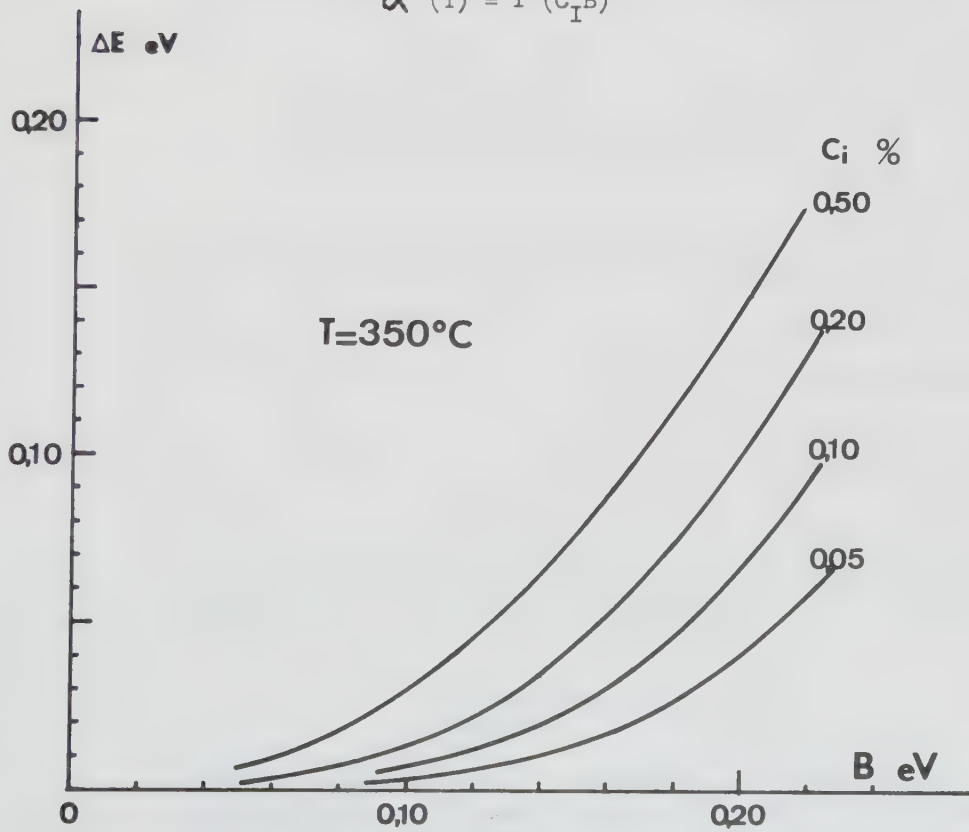
- déterminer $\alpha(T)$ en comparant pour une même température les concentrations de lacunes dans l'alliage et le métal pur ;
- déterminer ΔE par différence entre E_F et E_F^* dans un domaine suffisant de températures.

.../...



III 11 - EFFET DES IMPURETES SUR LA CONCENTRATION DE LACUNES :

$$\alpha(T) = f(C_i, B)$$



III 12 - EFFET DES IMPURETES SUR L'ENERGIE APPARENTE DE FORMATION DES LACUNES

$$\Delta E = f(C_i, B)$$

Cependant, les mesures de résistivité ne donnent pas les concentrations de lacunes $C_L(T)$ et $C'_L(T)$ mais les accroissements de résistivité $\Delta\rho(T)$ et $\Delta\rho'(T)$ qui ne sont pas forcément proportionnels aux concentrations de lacunes. Ainsi, certains auteurs, en particulier Takamura (1965), interprètent leurs mesures de résistivité des lacunes trempées dans les alliages d'aluminium en supposant que la résistivité d'un couple lacune-soluté est nettement inférieure (de 60 % environ) à la résistivité des deux défauts séparés. Le problème est alors délicat, car on ne connaît ni le degré d'association des lacunes aux atomes de soluté au moment de la mesure, ni la variation de résistivité que cette association entraîne. Nous allons examiner ces points de plus près.

III. 2 - INTERPRETATION DES MESURES DE RESISTIVITE

Nous prendrons des hypothèses très larges concernant la résistivité d'un couple lacune-soluté et le degré d'association entre lacunes et atomes de solutés et nous en examinerons les conséquences sur la mesure des énergies de liaison lacune-soluté.

2.1 Résistivité apparente d'une lacune couplée

Soit ρ_L la résistivité spécifique de la lacune libre, ρ_I la résistivité de l'atome d'impureté isolé et ρ_{LI} la résistivité du couple lacune-atome de soluté ; prenons :

$$\rho_{LI} = \gamma(\rho_L + \rho_I)$$

la résistivité résiduelle de l'alliage trempé peut s'écrire :

$$\rho_1 = C_{LL}\rho_L + C_{LI}\rho_{LI} + (C_I - C_{LI})\rho_I$$

C_{LL} : concentration de lacunes libres

C_{LI} : concentration de couples lacune-soluté

C_I : concentration totale de soluté

Après élimination des lacunes, si la résistivité de l'alliage est due seulement au soluté en solution solide, on a :

$$\rho_2 = C_I\rho_I$$

Nous mesurons alors la variation de résistivité $\Delta\rho'(T) = \rho_1 - \rho_2$

$$\begin{aligned}\Delta\rho'(T) &= \rho_L C_{LL} + \left[\gamma\rho_L - (1 - \gamma)\rho_I \right] C_{LI} \\ &= \rho_L C_{LL} + \rho'_L C_{LI}\end{aligned}$$

où ρ'_L représente la résistivité apparente des lacunes couplées après la trempe. En posant :

$$\frac{\rho'_L}{\rho_L} = \gamma - (1 - \gamma) \frac{\rho_I}{\rho_L} = \epsilon$$

On peut interpréter la valeur de la résistivité des lacunes dans un alliage trempé comme si la résistivité des lacunes libres après la trempe était ρ_L et celle des lacunes couplées $\epsilon\rho_L$.

.../...

2.2 Degré d'association entre lacunes et atomes de solutés

A une température donnée T (qui n'est pas forcément la température de trempe T_q), la proportion d'équilibre des lacunes couplées à des atomes de solutés s'écrit :

$$\pi_{LI} = \frac{C_{LI}}{C_{LL} + C_{LI}} = \frac{12 C_I \exp \frac{B}{kT}}{1 - 12 C_I + 12 C_I \exp \frac{B}{kT}}$$

π_{LI} ne dépend donc que de la température T et non de la concentration de lacunes à cette température ; π_{LI} augmente quand T diminue. En particulier, la proportion de lacunes couplées a tendance à augmenter pendant la trempe et après la trempe, elle se situera entre deux valeurs limites de π_{LI} :

- 1) proportion d'équilibre à la température T_q
- 2) proportion d'équilibre à la température du bain de trempe.

2.3 Conséquences du couplage entre lacunes et atomes de solutés sur la résistivité des lacunes

Nous avons traité numériquement les deux cas limites précédents en supposant que ϵ varie dans un large domaine ($\epsilon = 0,50 - 0,70 - 1 - 1,30$ et $1,50$) en fonction de C_I et B avec T_q = 350° C.

1) Trempe parfaite

Si les trempes conservent la proportion d'équilibre des lacunes couplées à la température initiale T_q, la résistivité des lacunes trempées s'écrit (Duckworth et Burke 1966) :

$$\Delta \rho' (T_q) = \left[(1 - 12 C_I) + 12 C_I \epsilon \exp \frac{B}{kT} \right] \rho_L C_L (T)$$

$\rho_L C_L (T)$ est la résistivité des lacunes du métal pur $\Delta \rho (T)$.

On voit que pour $\epsilon \neq 1$, le rapport $\frac{\Delta \rho' (T)}{\Delta \rho (T)}$ est différent de $\alpha (T)$. On a pratiquement :

$$\alpha (T) = 1 + \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\Delta \rho' (T)}{\Delta \rho (T)} - 1 \right)$$

L'erreur commise en assimilant $\alpha (T)$ à $\frac{\Delta \rho' (T)}{\Delta \rho (T)}$ peut être

importante : pour $\epsilon = 0,5$, on sous-estime B d'environ 0,045 eV. Cette erreur dépend très peu de B et de C_I pour les valeurs de B que nous avons envisagées

La pente du diagramme $\text{Log} \left[\frac{\Delta \rho' (T)}{\Delta \rho (T)} \right] = f\left(\frac{1}{T_q}\right)$ s'écrit :

$$E'_F = E_F - \frac{12 \epsilon C_I B \exp \frac{B}{kT}}{1 - 12 C_I + 12 \epsilon C_I \exp \frac{B}{kT}}$$

.../...

On observe que E'_F est différent de E_F^* quand $\epsilon \neq 1$. En prenant pour ΔE , la différence $E_F - E'_F$ au lieu de $E_F - E_F^*$, on risque de commettre une erreur systématique sur B. Pour déterminer cette erreur, nous avons calculé les variations de $E_F - E'_F$ en fonction de B (0 à 0,25 eV), pour C_I compris entre 0,05 et 0,50 % et ϵ pris égal à 0,50, 0,70, 1, 1,30, 1,50. Nous avons ensuite déterminé graphiquement les valeurs inexactes de B que l'on obtiendrait en supposant que $\epsilon = 1$ (c'est-à-dire $E'_F = E_F^*$) quand on a effectivement $\epsilon \neq 1$. On trouve que l'erreur systématique que l'on commet ainsi sur B est à peu près indépendante de C_I et B. Il s'agit d'une erreur par excès si $\epsilon > 1$ et par défaut si $\epsilon < 1$. Sa valeur δB reste faible ; on trouve :

:	:	:	:
:	ϵ	:	δB (eV)
:	:	:	:
:	0,50	:	- 0,025
:	:	:	:
:	0,70	:	- 0,012
:	:	:	:
:	1,30	:	+ 0,009
:	:	:	:
:	1,50	:	+ 0,015
:	:	:	:

2) Trempe permettant l'association des lacunes aux atomes de solutés

Tout se passe comme si la résistivité moyenne des lacunes était :

$$\pi_{LI} \rho_L \epsilon + (1 - \pi_{LI}) \rho_L$$

Elle est alors indépendante de T_q et de la concentration des lacunes mais elle est fonction par π_{LI} de la température du bain de trempe et de la concentration de l'alliage. On a :

$$\Delta \rho' (T_q) = \alpha(T_q) C_L (T_q) \rho_L (\epsilon \pi_{LI} + 1 - \pi_{LI})$$

Lorsque $B > 0,15$ eV et $C_I > 0,1$ %, la proportion de lacunes associées π_{LI} est très proche de 1 à la température du bain de trempe (263° K). Le rapport $\frac{\Delta \rho' (T_q)}{\Delta \rho (T_q)}$ est alors

très voisin de $\epsilon \alpha(T_q)$. Si l'on calcule B en supposant que $\frac{\Delta \rho' (T_q)}{\Delta \rho (T_q)}$ vaille $\alpha(T_q)$, on risque de commettre une erreur

importante et difficile à analyser.

Par contre, la grandeur $E'_F = \frac{\partial [\text{Log} \Delta \rho' (T_q)]}{\partial (1/T_q)}$ est stric-

tement égale à E_F^* et quelle que soit la valeur de ϵ , on ne commet pas d'erreur sur B en assimilant $E_F - E'_F$ à ΔE .

.../...

3) Conséquences

En résumé, le degré d'association entre les lacunes et les atomes de solutés modifie très peu la pente de la droite $\text{Log } \Delta \rho' (T_q)$ en fonction de $\frac{1}{T_q}$ dans les alliages.

De plus, d'après une estimation basée sur les fréquences de sauts des lacunes, les trempes ne sont pas assez rapides pour empêcher l'association des lacunes aux atomes de solutés, en particulier au dessous de $+ 100^\circ \text{ C}$ (chapitre V 2) ; aussi, π_{LI} doit être proche de la proportion d'équilibre à la température finale de trempe et dépendre très peu de T_q . La comparaison de la pente de la droite $\text{Log } \Delta \rho' (T_q)$ en fonction de $\frac{1}{T_q}$ des alliages avec l'énergie de formation des lacunes du métal pur E_F permet donc d'obtenir B sans erreur systématique appréciable. Par contre, en déterminant B à partir du rapport $\frac{\Delta \rho' (T_q)}{\Delta \rho (T_q)}$, on risquerait de commettre une erreur importante. En comparant les valeurs de B obtenues par les deux méthodes, on peut espérer tirer des renseignements sur la résistivité des lacunes associées aux solutés.

III. 3 - METHODE EXPERIMENTALE

3.1 Méthode de mesure des énergies de liaison lacune-soluté

Pour déterminer les énergies de liaison lacune-soluté, nous avons mesuré la résistivité des lacunes trempées $\Delta \rho' (T_q)$ dans des alliages (Mg - Si - Cu - Zn - Ag) contenant différentes concentrations de solutés en fonction de la température T_q .

Pour chaque composition d'alliage, nous traçons le diagramme $\text{Log } \Delta \rho' (T_q)$ en fonction de $\frac{1}{T_q}$ et la pente moyenne de la droite obtenue entre 280 et 400° C nous donne E'_F . En prenant comme énergie de formation des lacunes dans l'aluminium pur la valeur que nous avons mesurée dans les mêmes conditions ($E_F = 0,72 \text{ eV}$) et comme énergie de formation apparente des lacunes dans l'alliage $E_F^* = E'_F$, nous obtenons ΔE ; d'après les courbes $\Delta E = f(B)$ de la figure III 12, nous déterminons B.

En outre, nous avons mesuré le rapport $\frac{\Delta \rho' (T_q)}{\Delta \rho (T_q)}$ plus précisément à 350° C en trempant successivement les échantillons avec la même régulation du four de trempe. Les valeurs de B trouvées en supposant que $d(T_q)$ est égal à $\frac{\Delta \rho' (T_q)}{\Delta \rho (T_q)}$ sont comparées à la première détermination ; on en déduit des informations sur la résistivité apparente des lacunes associées aux atomes de solutés.

3.2 Mesures de résistivité des lacunes

Comme pour la mesure de l'énergie de formation des lacunes dans l'aluminium pur, il est nécessaire d'avoir une très bonne reproductibilité sur la température T_q . Mais dans ces

.../...

expériences, nous rencontrons une difficulté supplémentaire dans la détermination de $\Delta \rho'$ (T_q), due à la présence des solutés. Il faut, en effet, connaître la résistivité de la solution solide sans lacunes. On se heurte à deux complications qui nous ont conduit à limiter la teneur des alliages.

1) Précipitation du soluté pendant le revenu d'élimination des lacunes

Nous effectuons ce revenu à 220° C. Si une nouvelle phase se forme, le soluté précipité ne contribue pratiquement plus à la résistivité. A 220° C, la résistivité résiduelle de l'échantillon trempé décroît alors de façon continue dans le temps au lieu d'atteindre rapidement une valeur limite caractéristique de l'alliage en solution solide.

2) Formation d'amas d'atomes de solutés pendant la trempe

Dans les alliages Al-Cu, Al-Zn et Al-Ag, même dilués, nous verrons au chapitre V que les atomes de solutés peuvent se rassembler en petits amas pendant les revenus après trempe et même pendant les trempes. Ces amas augmentent la résistivité du soluté. Si leur formation commence pendant la trempe (en particulier au dessous de + 100° C), la résistivité après trempe risque d'être mesurée par excès. Ces phénomènes sont particulièrement importants dans les alliages aluminium-argent à 0,10 % et plus. Ils rendent les mesures aléatoires dans les alliages à plus de 0,20 % de cuivre et plus de 0,40 % de zinc.

3.3 Expression des résultats et marges d'erreurs

Les valeurs de B que nous retiendrons proviennent des valeurs moyennes de E_F (0,72 eV) et de E'_F que nous assimilons à E_F^* .

Les erreurs sur E_F et E'_F ont la même origine et sont chacune de $\pm 0,02$ eV ; si l'on cumule ces erreurs, on obtient une erreur maximale $\delta \Delta E$ et de $\pm 0,04$ eV sur ΔE . En réalité, cette incertitude est trop grande, bien qu'il soit difficile de la préciser car l'erreur systématique sur l'étalonnage des températures n'intervient plus ici ; nous verrons, qu'effectivement, l'erreur expérimentale semble plus petite. Néanmoins, nous prendrons $\delta \Delta E = \pm 0,04$ eV et nous en déduirons un encadrement de B qui est certainement trop large.

L'incertitude sur le rapport $\frac{\Delta \rho' (T_q)}{\Delta \rho (T_q)}$ à 350° C provient surtout des mesures de température ; $\Delta \rho'$ et $\Delta \rho$ varient en effet avec T_q . Compte-tenu de la valeur de E_F , on trouve une incertitude de ± 6 % sur le rapport. Ici encore, cette valeur est sans doute trop grande étant donné la reproductibilité de nos résultats expérimentaux à 350° C et le fait qu'ils sont en accord avec ceux des températures voisines.

III. 4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

De façon générale, la résistivité des lacunes trempées dans les alliages que nous avons observés est toujours plus grande que dans l'aluminium pur. De plus, les énergies de formation apparente E'_F

.../...

des lacunes sont plus petites ou au maximum égales à E_F . On en déduit que l'interaction entre les lacunes et les solutés étudiés (Mg - Si - Cu - Zn - Ag) est attractive. On remarquera qu'une répulsion entre les lacunes et les atomes de solutés situés en position de premiers voisins n'aurait que très peu d'action sur la concentration de lacunes des alliages dilués ; l'effet du soluté revient au maximum à diminuer le nombre de sites où peuvent se former les lacunes dans la proportion $12 C_I$ ($B \rightarrow -\infty$ dans la formule de Lomer).

Nous donnons sur le tableau III 41, les valeurs de ΔE et de $\frac{\Delta \rho' (T_q)}{\Delta \rho (T_q)}$ mesurées ; la colonne 1) porte les valeurs de B déduites de ΔE avec leur encadrement et la colonne 2) les évaluations B' obtenues d'après $\frac{\Delta \rho' (T_q)}{\Delta \rho (T_q)}$. Les valeurs des énergies de liaison que nous trouvons sont toutes inférieures à 0,20 eV. Aussi, leur marge d'erreur est-elle importante à cause de l'imprécision sur les énergies de formation des lacunes. Les valeurs de B sont plus précises dans les alliages les plus concentrés. Elles risquent d'être surévaluées dans les alliages les plus dilués : en effet, le revenu d'élimination des lacunes est toujours 10 minutes à 220° C et l'on n'a pas pu tenir compte, comme dans l'aluminium pur, de l'effet des écrouissages de trempe quand $T_q < 350^\circ \text{C}$.

Pour le magnésium, nous sommes tentés de retenir seulement la valeur correspondant à l'alliage le plus concentré qui est plus faible que les précédentes mais compatible avec leur encadrement. Nous donnerons :

$$B = 0,12 \text{ eV} \\ \text{et } 0,06 < B < 0,16 \text{ eV}$$

Le désaccord systématique entre les deux méthodes de calcul de B semble indiquer que la résistivité des lacunes associées aux atomes de magnésium est plus petite que celle des lacunes libres. Dans ces alliages, quand $C_I \geq 0,4 \%$, les lacunes sont pratiquement toutes associées aux atomes de magnésium après la trempe (chapitre V), ou s'associent pendant le revenu sans variation de résistivité. On peut alors évaluer la valeur de ϵ d'après $\alpha (T_q)$:

$$\epsilon \sim 0,70 \\ \text{et } 0,55 < \epsilon < 1,10$$

D'après les résistivités spécifiques ρ_I du magnésium ($0,5 \mu\Omega\text{cm}/\%$ et ρ_L des lacunes ($1 \mu\Omega\text{cm}/\%$), on calcule le rapport γ (paragraphe III 2.1) de la résistivité du couple lacune-magnésium à la somme des résistivités $\rho_L + \rho_I$ de la lacune et de l'atome de magnésium isolés. On obtient :

$$\gamma \sim 0,80 \\ \text{et } 0,70 < \gamma < 1,07$$

.../...

	C _I %	ΔE	1) B eV	$\frac{\Delta \rho' (T)}{\Delta \rho (T)}$	2) B' eV
Mg	0,05	+ 0,02	0,17 0 - 0,22	1,06	0,13 0 - 0,16
Mg	0,10	+ 0,04	0,17 0 - 0,20	1,07	0,11 0,01 - 0,13
Mg	0,20	+ 0,05	0,16 0,09 - 0,19	1,10	0,09 0,05 - 0,11
Mg	0,50	+ 0,05	0,12 0,06 - 0,16	1,16	0,07 0,05 - 0,10
Si	0,05	+ 0,03	0,18 0 - 0,22	1,08	0,14 0,08 - 0,18
Si	0,10	+ 0,05	0,18 0,10 - 0,22	1,13	0,13 0,10 - 0,16
Cu	0,10	0,00	0 0 - 0,16	1,04	0,08 0 - 0,12
Cu	0,20	+ 0,01	0,09 0 - 0,16	1,15	0,10 0,07 - 0,13
Zn	0,08	+ 0,02	0,14 0 - 0,20	1,06	0,11 0 - 0,14
Zn	0,40	+ 0,04	0,12 0 - 0,16	1,22	0,09 0,07 - 0,13

TABLEAU III. 4.1

RESULTATS EXPERIMENTAUX DES MESURES DE RESISTIVITE
ET D'ENERGIES DE FORMATION APPARENTE DES LACUNES DANS LES ALLIAGES

Dans les alliages Al-Si qui sont très dilués, à cause de la précipitation du silicium, la valeur B (0,18 eV) est, en fait, connue avec une faible précision et doit être rapprochée de celles des alliages Al-Mg de mêmes concentrations. Nous préférons donner un encadrement de B :

$$0,10 < B < 0,22 \text{ eV}$$

Si l'on prend $B = 0,18 \text{ eV}$, les lacunes sont en majorité associées aux atomes de silicium après la trempe dans l'alliage à 0,10 % ; on trouve alors $\epsilon \sim 0,80$ et $\gamma \sim 0,90$.

Les deux méthodes d'interprétation des mesures donnent des valeurs de B voisines dans le cas du cuivre et du zinc et nous conserverons celles obtenues par la première méthode :

$$\begin{aligned} \text{Cuivre : } & B = 0,09 \text{ eV} \\ & \text{et } 0 < B < 0,16 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zinc : } & B = 0,12 \text{ eV} \\ & \text{et } 0 < B < 0,16 \text{ eV} \end{aligned}$$

Dans les alliages Al-Cu et Al-Zn, les expériences d'élimination des lacunes ne donnent pas de renseignements sur le degré d'association des lacunes aux atomes de solutés. Aussi, nous ne pouvons pas obtenir une valeur de ϵ . Il est assez probable que ϵ est voisin de 1.

Dans le cas des alliages aluminium-argent, les mesures de résistivité des lacunes ne sont significatives que dans une solution très diluée (0,045 %). Aux erreurs de mesures près, nous ne voyons pas de différences par rapport à l'aluminium mais notre marge d'erreurs étant très grande, nous pouvons seulement donner :

$$B < 0,20 \text{ eV}$$

CONCLUSIONS

Nous avons mesuré les énergies de liaison entre lacunes et atomes de solutés dans un certain nombre d'alliages d'aluminium d'après l'énergie de formation apparente des lacunes en fonction de la concentration de soluté. Les valeurs trouvées sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Mg : } & B = 0,12 \text{ eV} \quad \text{et} \quad 0,06 < B < 0,16 \text{ eV} \\ \text{Si : } & B = 0,18 \text{ eV} \quad \text{et} \quad 0,10 < B < 0,22 \text{ eV} \\ \text{Cu : } & B = 0,09 \text{ eV} \quad \text{et} \quad 0 < B < 0,16 \text{ eV} \\ \text{Zn : } & B = 0,12 \text{ eV} \quad \text{et} \quad 0 < B < 0,16 \text{ eV} \\ \text{Ag : } & B < 0,20 \text{ eV} \end{aligned}$$

Dans l'interprétation des mesures, nous avons envisagé que la résistivité ρ_{LI} du couple lacune-atome de soluté pouvait être différente de la somme des résistivités de la lacune dans l'aluminium pur ρ_L et de l'impureté en solution solide ρ_I : $\rho_{LI} = \gamma(\rho_L + \rho_I)$. On trouve $\gamma = 0,80$

.../...

dans les alliages aluminium magnésium et $\gamma \sim 0,90$ dans les alliages aluminium silicium ; mais avec des valeurs de B situées à l'intérieur des marges d'erreurs, $B = 0,07$ eV pour le magnésium et $B = 0,13$ eV pour le silicium, on obtiendrait $\gamma = 1$. Aux erreurs de mesures près, l'association entre lacunes et atomes de cuivre ou de zinc n'entraîne pas de variation de résistivité ($\gamma = 1$).

Les énergies de liaison que nous avons mesurées sont plus petites que celles publiées par d'autres auteurs à partir d'expériences analogues. Takamura, Okazaki et Greenfield (1965) trouvent $B = 0,19$ eV pour le zinc, $0,18$ eV pour le magnésium et $0,26$ eV pour le silicium avec des valeurs de γ comprises entre $0,40$ et $0,50$. Les valeurs de γ particulièrement petites proviennent sans doute de la résistivité des lacunes dans l'aluminium pur qui, extrapolée par ces auteurs à vitesse de trempe infinie, est deux fois plus élevée que celle que nous obtenons ; en outre, leur valeur de E_F ($0,76$ eV) est plus élevée que la nôtre. Duckworth et Burke (1966) donnent $B = 0,29$ eV à partir des mesures faites dans un seul alliage aluminium magnésium à $0,05\%$ (avec $E_F = 0,76$ eV) cette valeur est peu vraisemblable et supposerait que l'énergie de formation apparente E'_F des lacunes soit de $0,60$ eV dans cet alliage et la concentration de lacunes $2,3$ fois plus grande à 350°C que dans l'aluminium pur.

D'autres auteurs ont comparé directement la concentration de lacunes à haute température d'un alliage et de l'aluminium pur par des mesures différentielles de dilatation macroscopique et de variations du paramètre cristallin. Ces mesures sont malheureusement imprécises : Beaman et Baluffi (1965) ont ainsi trouvé $B < 0,10$ eV pour le magnésium, King et Burke (1970) $B < 0,15$ eV pour le cuivre et Burke et King (1970) $B = 0,20 \pm 0,04$ eV pour le silicium. Nos mesures ne sont pas en désaccord avec ces résultats.

CHAPITRE IV

ELIMINATION DES LACUNES TREMPÉES
DANS L'ALUMINIUM PUR

Dans ce chapitre, nous décrirons d'abord l'aspect général de l'élimination des lacunes en fonction de la température de trempe et de la température de revenu après trempe, puis nous examinerons de plus près la cinétique et les énergies d'activation des phénomènes. Ces résultats constituent une référence pour l'étude des alliages (chapitre V).

IV. 1 - ASPECT GENERAL DE L'ELIMINATION DES LACUNES

Nous avons suivi l'élimination des lacunes au cours de revenus isochrones et isothermes par résistivité électrique et microscopie électronique. Nous donnerons successivement les résultats obtenus pour ces deux types de revenus.

1.1 Revenus isochrones

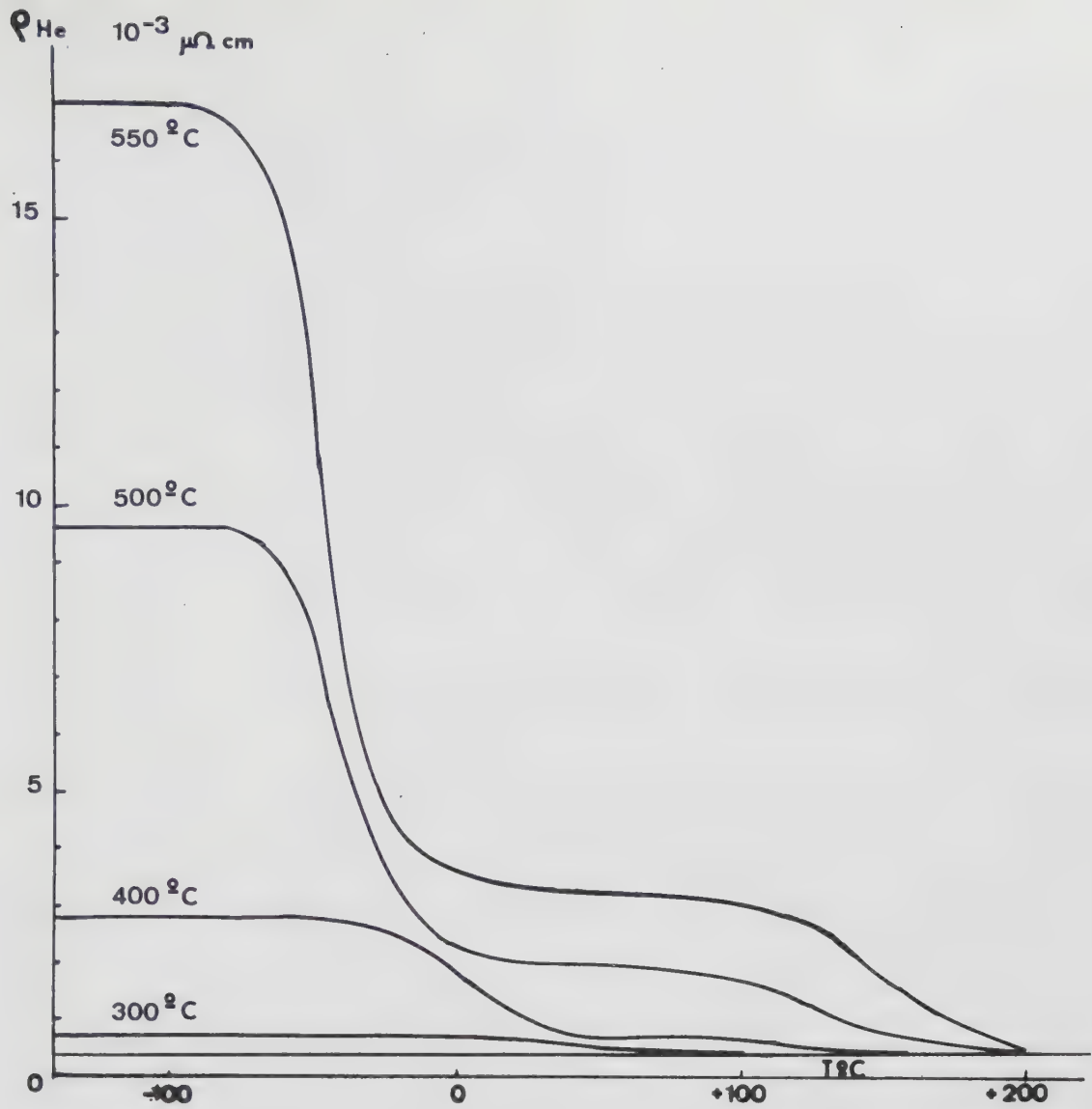
1.1.1 Variations de la résistivité résiduelle

Après trempe de 300 à 550° C, nous avons mesuré les variations de résistivité de fils de diamètre 0,62 mm au cours de revenus isochrones entre - 100 et + 240° C. Sauf lorsque nous le précisons, les revenus durent 10 mn tous les 20° C. D'après la résistivité des lacunes trouvée au chapitre II, la concentration initiale de lacunes varie de $3 \cdot 10^{-6}$ pour $T_q = 300^\circ \text{C}$ à $1,65 \cdot 10^{-4}$ pour $T_q = 550^\circ \text{C}$. Pour plusieurs températures de trempe, nous avons porté les variations absolues de la résistivité des fils au cours des revenus sur la figure IV 1111. Ces courbes montrent surtout la très grande influence de la température de trempe sur l'amplitude de la variation de résistivité. La résistivité des fils n'évolue plus à partir de 200° C, sa valeur ($0,4 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm}$) est très voisine de celle mesurée après recuit et refroidissement lent jusqu'à 20° C. Nous avons rapporté sur la figure IV 1112 les variations de résistivité $\Delta\rho$ entre les températures de revenu T_r et 200° C à la variation totale de résistivité entre l'état trempé et 200° C ($\Delta\rho_0$). Ces courbes qui montrent les variations relatives de résistivité des défauts en fonction de T_r appellent les remarques suivantes :

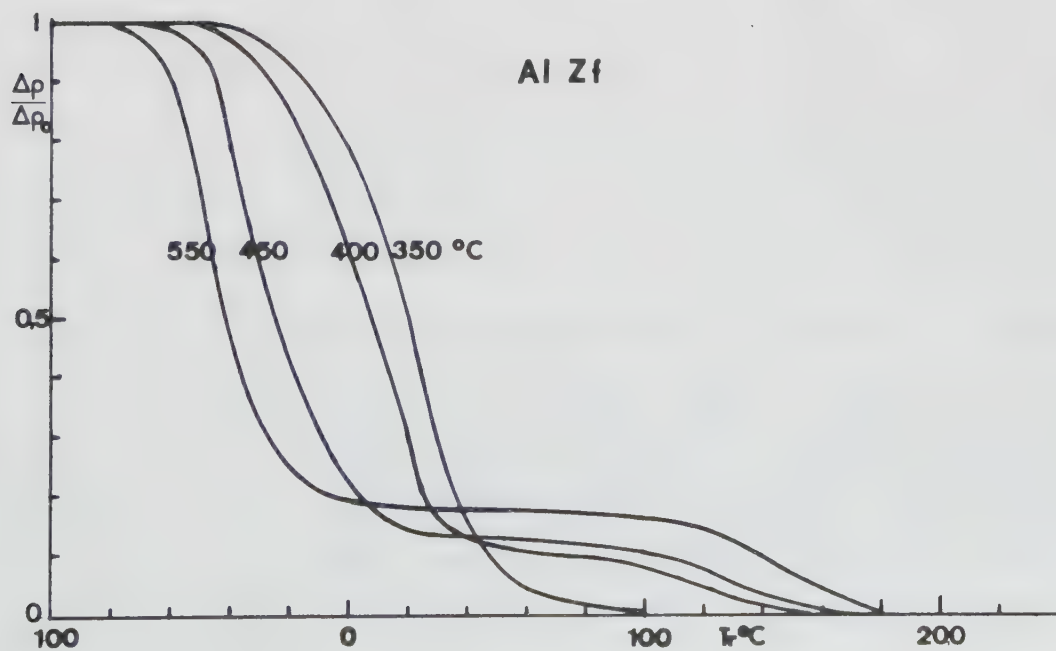
- la résistivité se restaure en deux stades, le stade Q_1 à "basse température" et le stade Q_2 entre + 100 et + 200° C ;
- l'importance relative du stade Q_2 diminue avec T_q , c'est-à-dire avec la concentration initiale des lacunes. Il disparaît pour $T_q \leq 350^\circ \text{C}$;
- le stade Q_1 se déplace vers les températures de revenu plus élevées lorsque T_q décroît : de - 45° C pour $T_q = 550^\circ \text{C}$ à + 30° C pour $T_q = 300^\circ \text{C}$.

Pour l'aluminium superraffiné, la variation de résistivité est la même pendant les revenus isochrones que celle que nous rapportons dans le cas du métal de haute pureté.

.../...



IV 1111 - ALUMINIUM DE ZONE FONDUE : RESISTIVITE RESIDUELLE PENDANT LES REVENUS ISOCHRONES ($350^{\circ} \text{C} < T_q < 550^{\circ} \text{C}$)



IV 1112 - ALUMINIUM DE ZONE FONDUE : COURBES ISOCHRONES DE RESISTIVITE EN VALEURS RELATIVES

Nous avons analysé la forme du stade Q_1 de façon plus détaillée en traitant les fils pendant 5 mn tous les 10° C au cours des isochrones. Les variations du rapport $\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_0}$ entre T_r et

$T_r + 10^\circ \text{ C}$, rapportées aux températures $T_r + 5^\circ \text{ C}$, sont tracées sur la figure IV 1113 pour différentes températures de trempe. On observe que les courbes ont la forme de pics étalés soit vers les températures de revenus élevées pour $450^\circ \text{ C} \leq T_q \leq 550^\circ \text{ C}$, soit vers les températures basses pour $T_q \leq 400^\circ \text{ C}$. Nous indiquons en tirets une décomposition possible des pics en deux pics symétriques A et B qui correspondraient sur les courbes isochrones à deux sous-stades Q_1A et Q_1B . Le phénomène correspondant au pic A est prédominant pour une concentration initiale de lacunes élevée, alors que celui correspondant au pic B prend de l'importance lorsque cette concentration est faible ($T_q \leq 400^\circ \text{ C}$).

1.1.2 Etude de la structure des échantillons par microscopie électronique

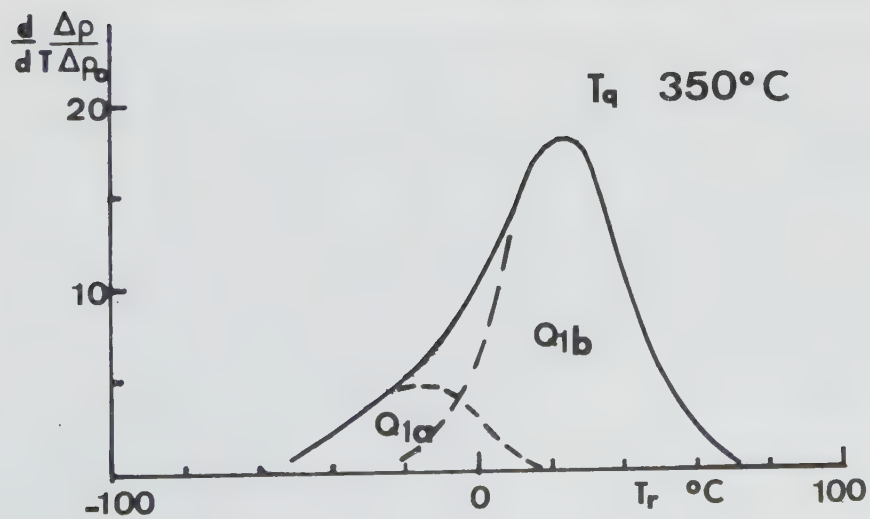
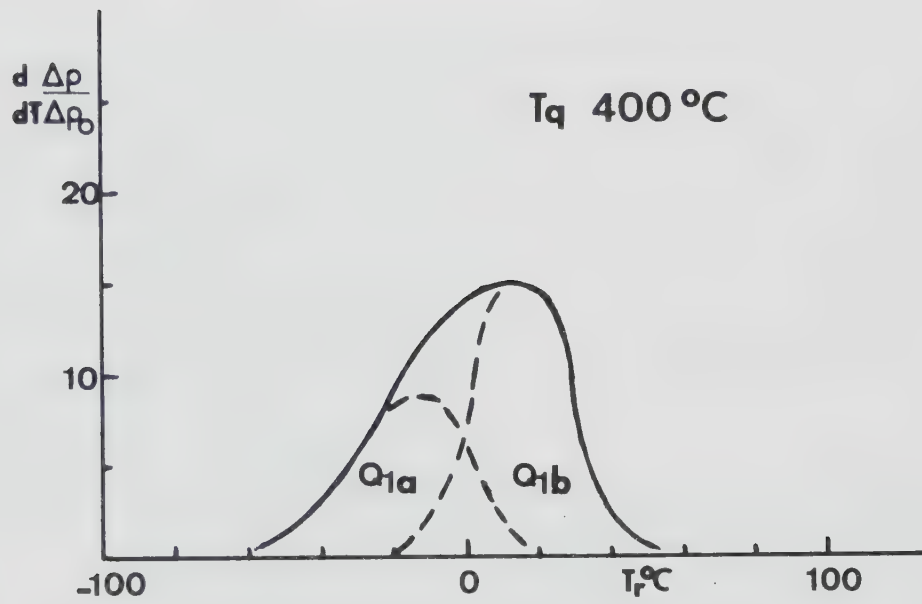
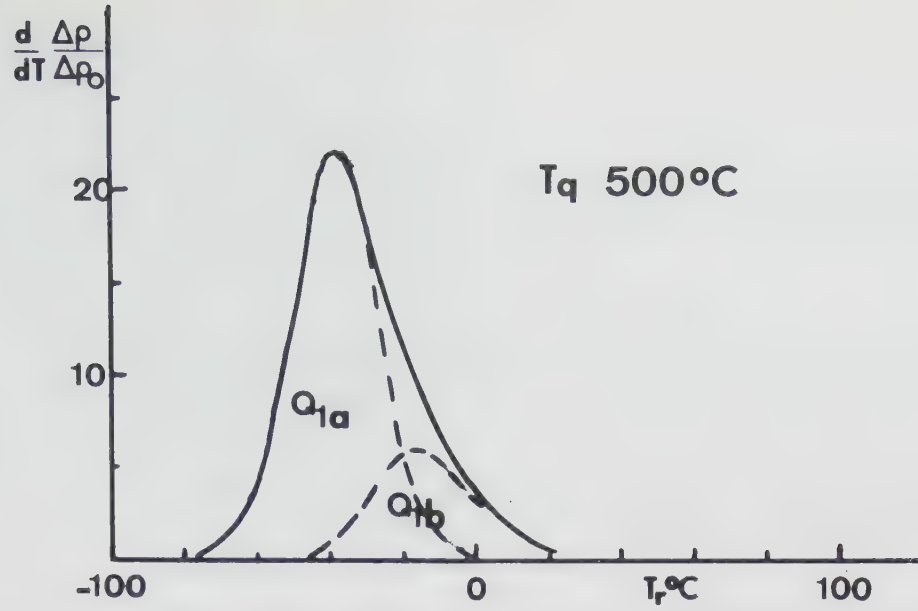
Nous avons préparé, pour l'observation au microscope électronique, des rubans épais de 100μ et de 5 mm de large. L'excès de résistivité de ces rubans est un peu plus petit que celui des fils après trempe depuis 550° C : $13 \cdot 10^{-3} \mu \Omega \text{ cm}$ contre $16,5 \cdot 10^{-3} \mu \Omega \text{ cm}$: la trempe des rubans est moins efficace que celle des fils. La résistivité des rubans après élimination des lacunes ou recuit et refroidissement lent, est plus grande que celle des fils, $0,60 \cdot 10^{-3} \mu \Omega \text{ cm}$ contre $0,40 \cdot 10^{-3} \mu \Omega \text{ cm}$. Cette augmentation est due à l'effet des surfaces libres sur les électrons de conduction. A la température de l'hélium liquide, l'épaisseur des lames est du même ordre que le libre parcours moyen des électrons et les surfaces introduisent une résistivité supplémentaire qui a fait l'objet de mesures (Montariol 1962).

Nous soumettons les rubans aux mêmes revenus isochrones que les fils et mesurons leur résistivité résiduelle en fonction de T_r jusqu'à la température à laquelle nous voulons observer la structure, 20 à 220° C . Les lames minces sont préparées par amincissement électrolytique à -20° C . Malgré les différences dans la résistivité résiduelle des fils et des rubans, les courbes isochrones sont superposables en valeurs relatives $\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_0} = f(T_r)$ à toutes les températures de trempe.

Après trempe depuis 550° C , on obtient les résultats suivants :

- à 20° C , c'est-à-dire après le stade Q_1 , on observe une densité élevée ($3,6 \cdot 10^{14}$ par cm^3) de boucles de dislocation imparfaites de Frank dont le diamètre moyen est de $300 \text{ \AA}$. La concentration de lacunes nécessaires pour former ces boucles est de $0,5 \cdot 10^{-4}$, en supposant que chaque site atomique dans le plan (111) des boucles correspond à une lacune.

.../...



La densité des boucles est faible ou nulle au voisinage des joints de grains (figure IV 1121) et autour des dislocations de trempe. La largeur des zones pauvres en boucles est de l'ordre de $1\ \mu$ près des joints de grains et de $0,1\ \mu$ autour des dislocations.

- les micrographies de la figure IV 1122 qui correspondent à des revenus jusqu'à 20 et 100° C montrent que la configuration des boucles n'évolue pas sensiblement entre 20 et 100° C.
- à 220° C, on ne voit plus de boucles de dislocations sur le cliché de la figure IV 1123 mais seulement une faible densité de dislocations.

Après trempe depuis les basses températures ($T \leq 400^\circ\text{C}$), les lames minces préparées après le stade Q_1 contiennent très peu de boucles comme le montre la micrographie IV 1124.

1.1.3 Interprétation des courbes isochrones

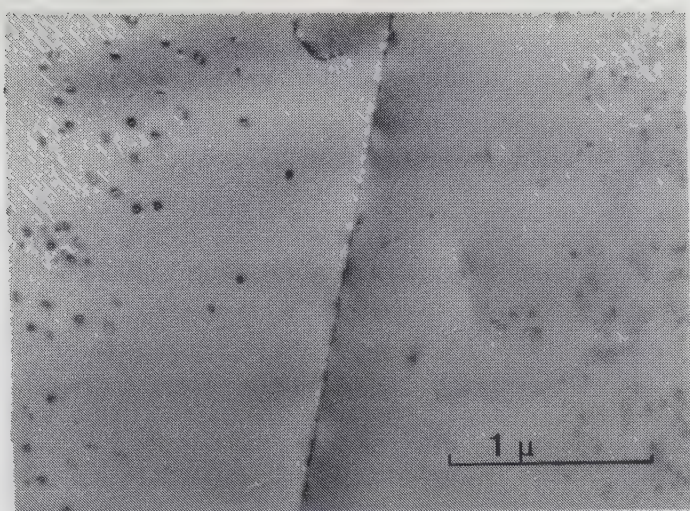
Les résultats déduits de l'étude de l'élimination des lacunes en fonction de la température dans l'aluminium pur sont classiques. Panseri et Federighi (1958) ont mesuré la résistivité électrique pendant les revenus isochrones et interprété le stade Q_1 comme un stade de rassemblement des lacunes, le stade Q_2 correspondant à la dissolution des amas formés pendant le stade Q_1 . Hirsch, Silcox, Smallman et Westmacott (1958) ont montré que les amas responsables du stade Q_2 sont des boucles de dislocations. De nos expériences, nous tirons les remarques suivantes :

a) stade Q_1

Pour les températures de trempe peu élevées, la sursaturation des lacunes est relativement faible. Celles-ci ont alors peu tendance à former des boucles comme le montre la microscopie, et surtout l'absence de stade Q_2 . Les lacunes s'éliminent principalement dans le stade Q_1B sur les puits préexistants (dislocations, joints de grains, surfaces). Comme nous le préciserons à la fin de ce chapitre, les lacunes sont alors surtout présentes sous forme de monolacunes.

Après trempe depuis les températures élevées, la formation de boucles de dislocations augmente la densité des puits de lacunes. L'élimination des lacunes se fait alors à plus basses températures, pendant le stade Q_1A . Nous verrons à la fin du chapitre que ce sont surtout des bilacunes, plus mobiles que les monolacunes, qui migrent vers les boucles de dislocations. Le stade Q_1B , de faible amplitude, doit provenir de l'annihilation des monolacunes restantes, soit sur les boucles, soit sur les dislocations, joints de grains et surfaces près desquels leur concentration est relativement plus faible après trempe. La proportion de monolacunes a d'ailleurs tendance à augmenter à la fin des revenus quand la concentration de défauts est faible.

.../...

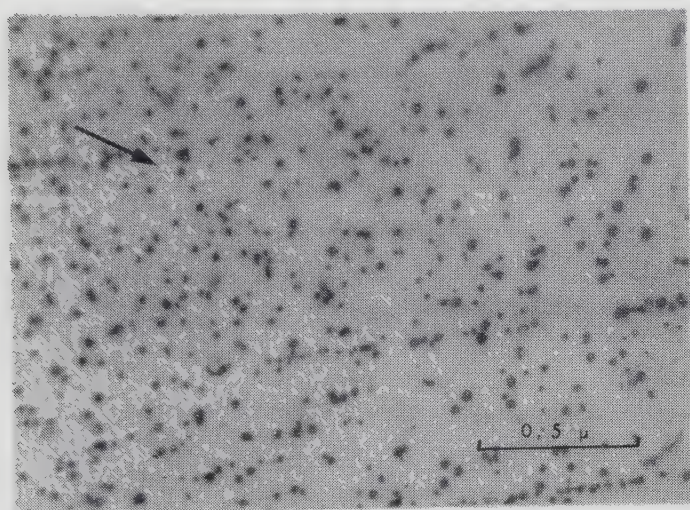


Micrographie IV 1121

AlZf isochrone

$T_q = 550^\circ \text{ C}$ $T_r = 20^\circ \text{ C}$

Boucles de dislocation
près d'un joint de grain



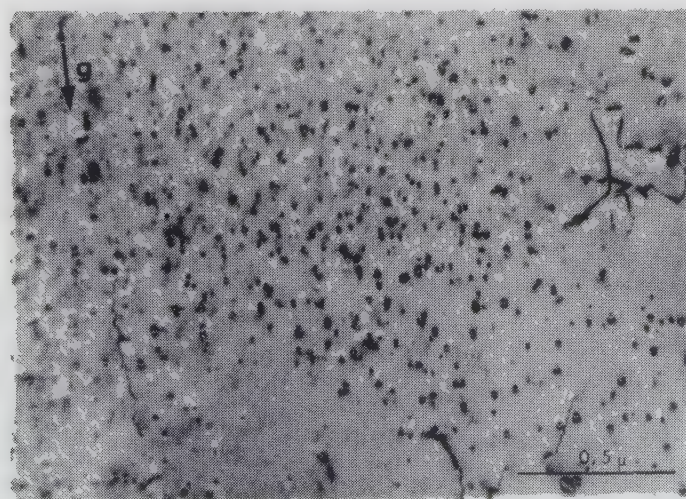
Micrographie IV 1122

AlZf isochrone

$T_q = 550^\circ \text{ C}$

$T_r = 20^\circ \text{ C}$

$g = 00\bar{2}$



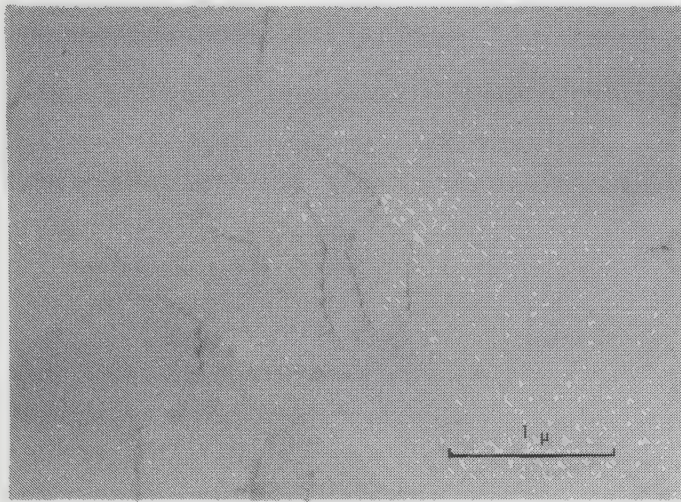
Micrographie IV 1122

AlZf isochrone

$T_q = 550^\circ \text{ C}$

$T_r = 100^\circ \text{ C}$

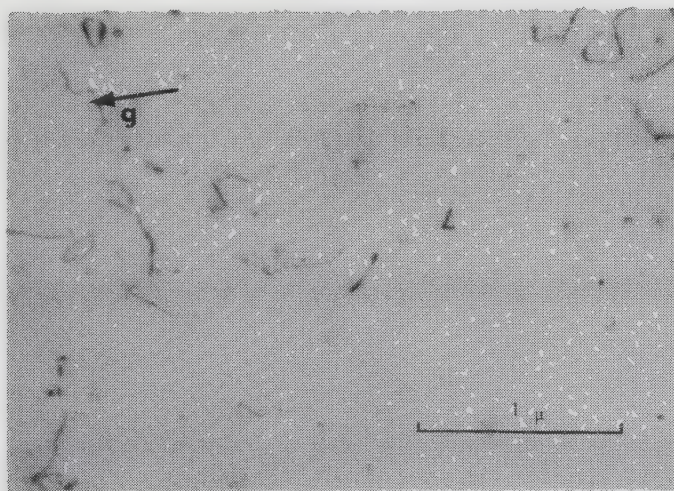
$g = \bar{1}1\bar{1}$



Micrographie IV 1123

AlZf Isochrone

$T_q = 550^{\circ} \text{ C}$ $T_r = 220^{\circ} \text{ C}$



Micrographie IV 1124

Isochrone $T_q = 400^{\circ} \text{ C}$ $T_r = 20^{\circ} \text{ C}$

$g = 200$

Ces vues générales sur le mode d'annihilation des lacunes sont confirmées par l'effet sur le stade Q_1 d'une déformation plastique à l'azote liquide. Sur la figure IV 1131, on observe que pour un allongement de 5 % après trempe, le stade Q_1 n'est abaissé que de 7°C lorsque la concentration de lacunes est élevée ($T_q = 500^\circ \text{C}$) alors qu'il l'est de 25°C lorsque la concentration de lacunes trempées est plus petite ($T_q = 400^\circ \text{C}$). Dans ce dernier cas, les lacunes s'éliminent surtout sur les dislocations de trempe et leur disparition est accélérée si l'on augmente leur densité par un écrouissage.

b) stade Q_2

La résistivité du stade Q_2 (100 à 200°C) est due aux boucles observées à 20 et 100°C . En calculant leur longueur par unité de volume, on obtient une densité de dislocations N_D de $3,3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Connaissant la résistivité du stade Q_2 ($2,2 \cdot 10^{-3} \mu\Omega \text{cm}$ pour $T_q = 550^\circ \text{C}$), on trouve $6,7 \cdot 10^{-19} \Omega \text{cm}^3$ pour la résistivité spécifique des dislocations. Cette valeur est du même ordre que celle publiée par Clarebrough, Hargreaves et Loretto (1961) pour des dislocations introduites par déformation : $3,3 \cdot 10^{-19} \Omega \text{cm}^3$. Remarquons que notre mesure porte sur des boucles de Frank : faute d'empilement bordé par une dislocation partielle et non sur des dislocations parfaites. La concentration C_L de lacunes agglomérées dans les boucles de dislocations $0,5 \cdot 10^{-5}$ est du même ordre de grandeur que celle estimée d'après la résistivité des rubans $1,3 \cdot 10^{-4}$. La différence peut provenir d'une incertitude sur la densité et la dimension des boucles mais aussi de l'élimination d'une partie des lacunes sur les puits fixes du réseau.

1.2 Revenus isothermes

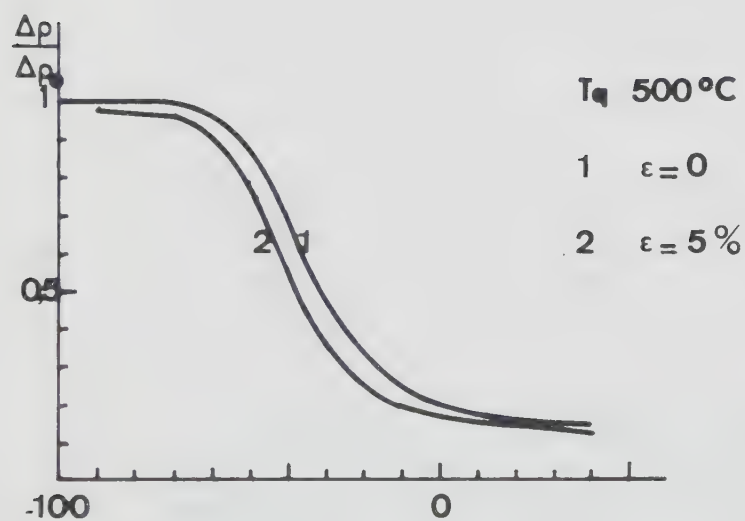
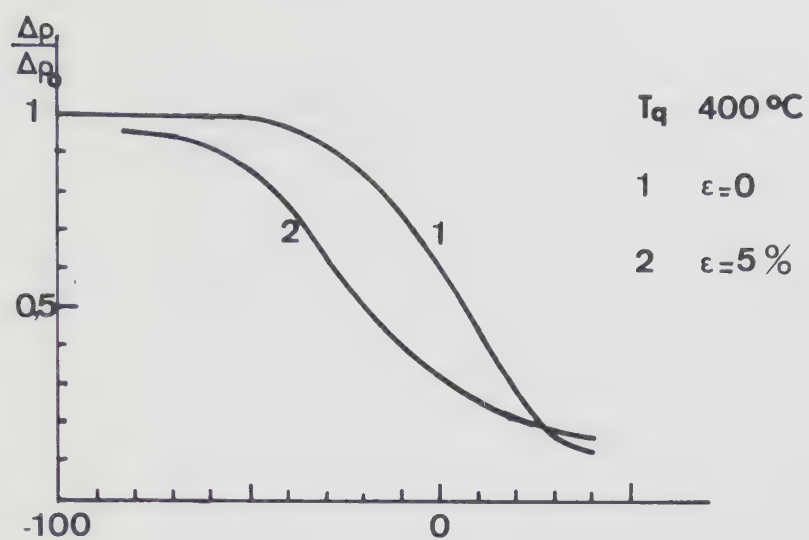
Ce travail avait deux objectifs :

- étudier l'influence de la température sur l'élimination des lacunes ;
- trouver une forme mathématique des courbes isothermes de restauration de la résistivité en vue d'avoir des indications sur le mécanisme d'annihilation des lacunes et aussi de faciliter le dépouillement des résultats pour la détermination des énergies d'activation des phénomènes par des changements de températures en cours de revenu.

Nous avons pris deux cas extrêmes :

- a) trempe depuis 500°C : la concentration initiale de lacunes est alors importante (environ 10^{-4}). Les lacunes ont tendance à se rassembler et à former des boucles de dislocations.
- b) trempe depuis 350°C suivie d'une déformation plastique de 3 % dans l'azote liquide. La concentration initiale des lacunes est faible ($\sim 10^{-5}$) et la densité de dislocations est d'environ 10^9 cm^{-2} d'après leur résistivité. Les lacunes s'éliminent alors surtout sur les dislocations qu'on est tenté de considérer comme des puits dont l'efficacité dépend peu de la concentration des lacunes et de la température.

.../...



IV 1131 - ALUMINIUM DE ZONE FONDUE : EFFET DE L'ECROUISSAGE SUR LES COURBES ISOCHRONES

1.2.1 Revenus isothermes après trempe depuis 500° C

a) restauration de la résistivité

La résistivité des défauts trempés depuis 500° C est de $10 \cdot 10^{-3} \mu \Omega \text{ cm}$. La résistivité du stade Q_1 ($\Delta \rho_1$) est la différence entre la résistivité ρ_1 , après trempe et celle mesurée après un maintien de 15 heures à 20° C ρ_2 . Au cours d'une isotherme, $\Delta \rho(t)$ est l'excès de résistivité restant à l'instant t par rapport à ρ_2 . $\frac{\Delta \rho(t)}{\Delta \rho_1}$ représente

la fraction de résistivité qui n'est pas restaurée à l'instant t .

Les variations de $\frac{\Delta \rho(t)}{\Delta \rho_1}$ sont portées en fonction du temps t

pour des températures de revenu comprises entre - 70 et + 20° C sur la figure IV 1211. Au-dessus de + 20° C, l'élimination des lacunes est trop rapide et les mesures deviennent imprécises. On observe que la pente des courbes augmente d'abord aux temps courts, puis décroît ensuite. Pour obtenir l'ordre de la réaction, nous avons porté le logarithme de la pente en fonction du logarithme de $\Delta \rho(t)$; les points expérimentaux s'alignent sur une droite de pente 2. Cet ajustement est bon pour $-60 < T_R < -20^\circ \text{ C}$, lorsque la fraction de résistivité restaurée est comprise entre 20 % et 80 %. Cela revient à dire que la vitesse de restauration de la résistivité $\Delta \rho(t)$ en excès est proportionnelle à son carré. Les courbes isothermes de résistivité sont des hyperboles.

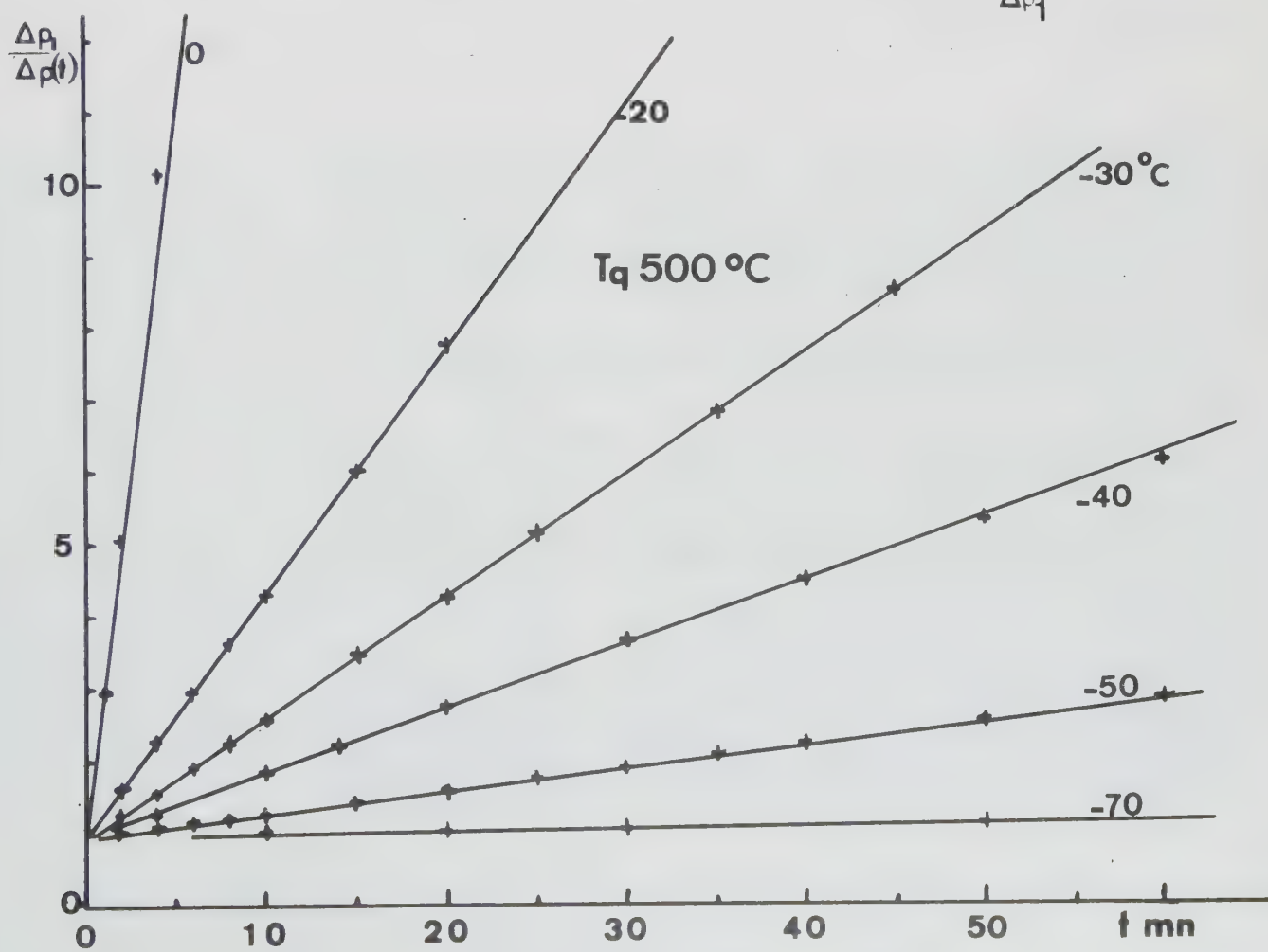
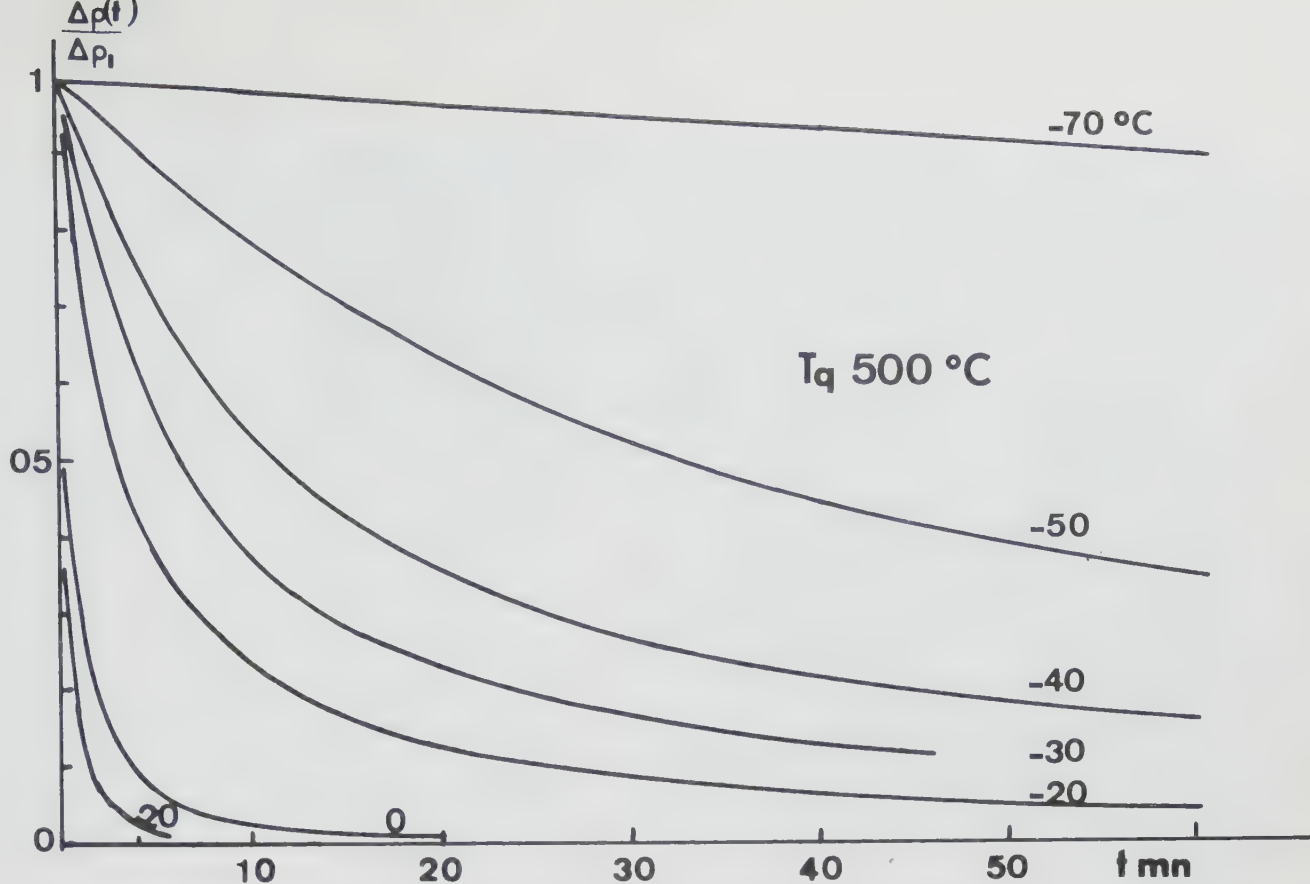
En portant les variations expérimentales de $\frac{\Delta \rho_1}{\Delta \rho(t)}$ en fonction de t , on obtient un faisceau de droites (figure IV 1212). L'écart à la linéarité observé au début de l'élimination peut être attribué à la formation progressive des boucles. Une petite erreur sur la valeur limite de la résistivité au temps infini donne une erreur importante sur la position des points en fin d'élimination.

Cette variation de la résistivité pendant les isothermes est observée par d'autres auteurs, en particulier Federighi (1965) dans les mêmes conditions expérimentales. Nous discuterons ce résultat au paragraphe IV. 3 et nous utiliserons l'ajustement linéaire obtenu pour observer les variations de vitesse de restauration à la suite de sauts de températures.

b) Observation de la structure à la fin des isothermes

Nous avons restauré des rubans de 100 μ d'épaisseur à différentes températures T_R entre - 40 et + 20° C, après trempe de 550° C. Nous suivons le revenu jusqu'à éliminer 90 % de la résistivité du stade Q_1 ($\Delta \rho_1$) et terminons par un maintien de 15 heures à 20° C qui annule complètement cette résistivité. Les lames minces sont ensuite préparées et observées comme au cours des isochrones.

.../...



La résistivité des rubans trempés depuis 550°C évolue comme celle des fils trempés depuis 500°C . La fraction de la résistivité $\Delta\rho_0$ restant en excès à 20°C (stade Q_2) diminue faiblement quand T_r croît ; de 17,5 % à -40°C , elle passe à 14,6 % à $+20^{\circ}\text{C}$. Les micrographies de la figure IV 1213 montrent la structure de plages cristallines de $(20\ \mu)^2$ après les isothermes à -40 , -20 , 0 et 20°C . On constate que la densité des boucles de plus grand diamètre (200 à $300\ \text{\AA}$) diminue beaucoup à 0 et 20°C . Par contre, on observe, surtout à 0 et 20°C , une densité élevée de boucles de dislocations de petit diamètre (30 à $50\ \text{\AA}$), visibles sur la micrographie IV 1214 prise à plus fort grandissement. Nous indiquons (tableau IV 1215) les densités de boucles, leur diamètre moyen et les concentrations de lacunes condensées dans ces boucles en distinguant la contribution des grosses boucles ($300\ \text{\AA}$) et celle des boucles de petit diamètre (30 à $50\ \text{\AA}$). On constate, d'une part que la température de revenu modifie beaucoup la distribution du diamètre des boucles et, d'autre part, que la concentration de lacunes condensées diminue quand T_r augmente (de 2 à $3 \cdot 10^{-5}$ à -20 et -40°C à $1,2 \cdot 10^{-5}$ à $+20^{\circ}\text{C}$). La résistivité du stade Q_2 ne diminue pas dans les mêmes proportions que la concentration de lacunes condensées C_L . Ce fait peut provenir de l'incertitude sur le diamètre des petites boucles. Cependant, si l'on suppose que le comptage est exact, une fraction importante des lacunes devrait s'éliminer sur les puits fixes à 0 et 20°C . La résistivité par lacune des petites boucles serait alors plus élevée que celle des boucles de diamètre $300\ \text{\AA}$.

Ce travail nous montre que la température de revenu modifie la configuration des boucles de dislocations formées par condensation des lacunes qui servent de puits pour l'élimination. Si l'on mesure l'énergie d'activation d'après les isothermes obtenus en fonction de T_r , on risque d'inclure un terme dû à la variation de la structure.

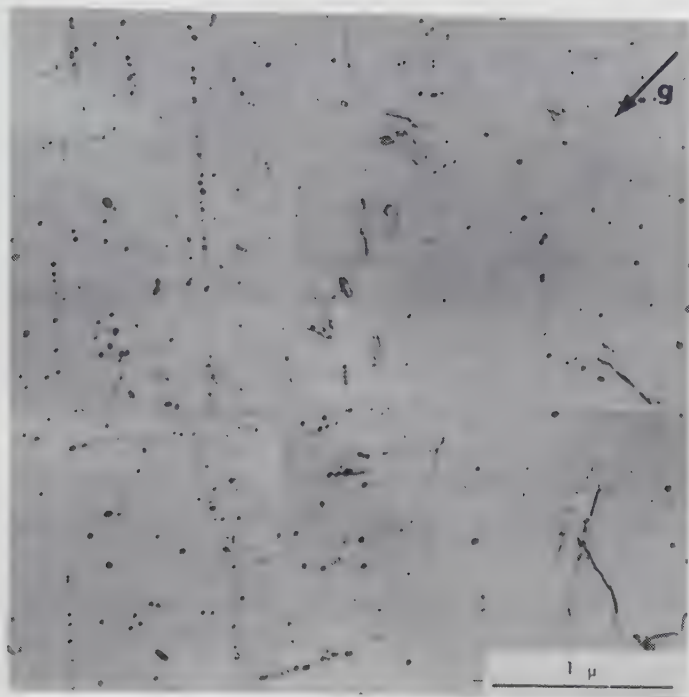
1.2.2. Revenus isothermes après trempe depuis 350°C et écrouissage

Après trempe depuis 350°C , l'écrouissage accélère l'élimination des lacunes et nous permet de l'observer commodément à basses températures. On peut ainsi comparer les phénomènes aux mêmes températures de revenu quand les concentrations de lacunes sont très différentes :

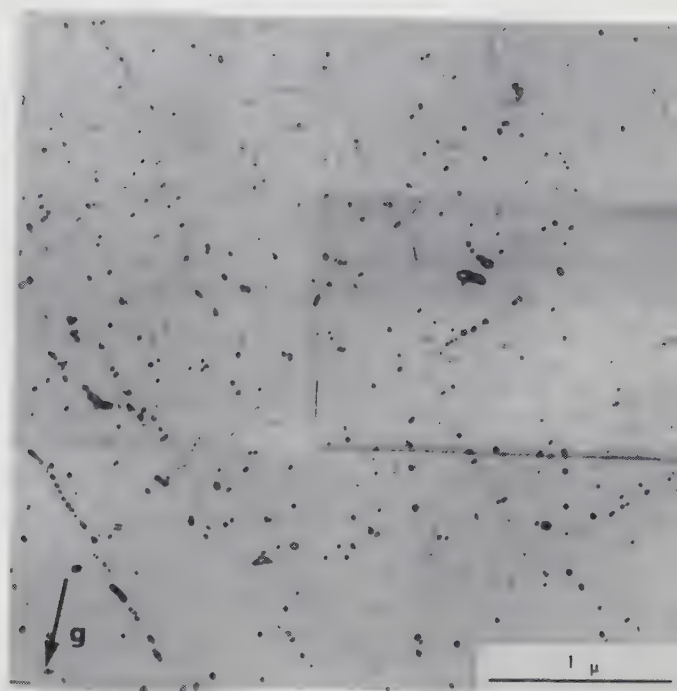
$$T_q = 350^{\circ}\text{C} \text{ et } 500^{\circ}\text{C}$$

L'excès de résistivité $\Delta\rho_0$ qui se restaure aux températures du stade Q_1 est de $1 \cdot 10^{-3}\ \mu\Omega\text{cm}$; il lui correspond une concentration de lacunes de 10^{-5} environ. Nous avons mesuré la restauration de $\Delta\rho_0$ à des températures échelonnées de 20 en 20°C entre -40 et $+40^{\circ}\text{C}$ en fonction du temps t .

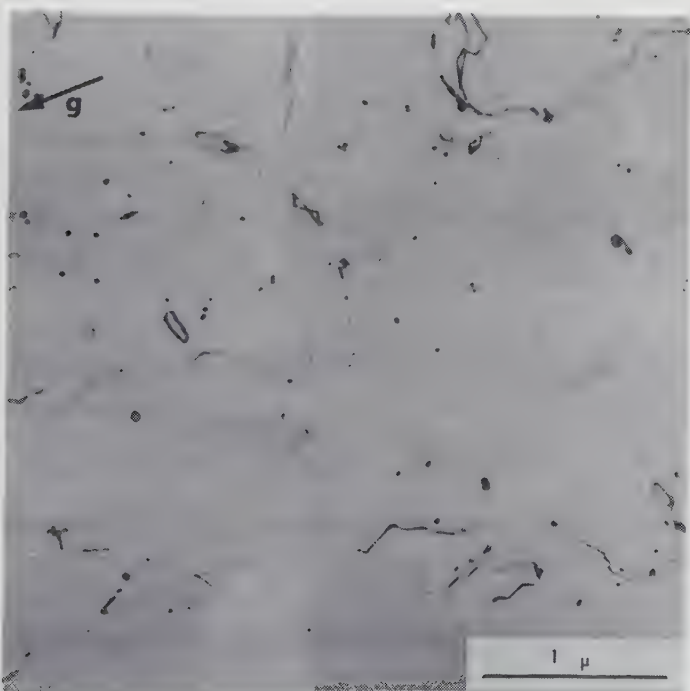
.../...



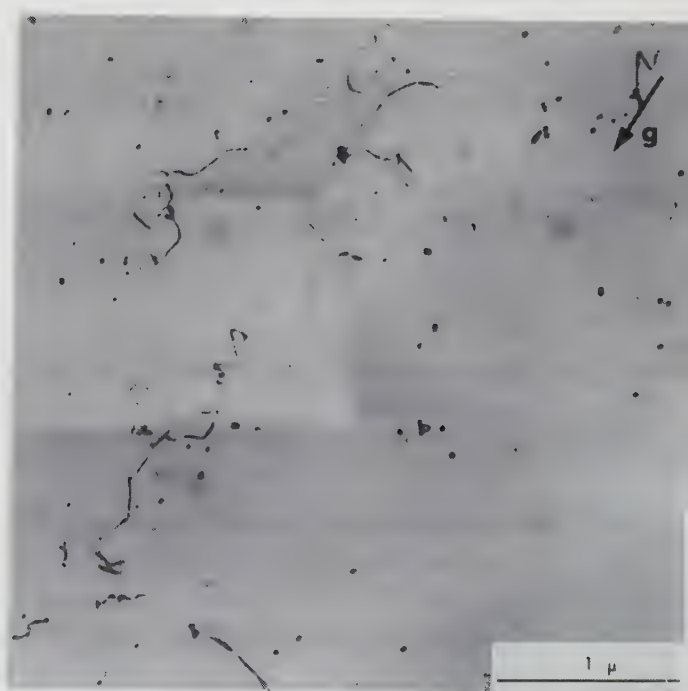
Isotherme à -40°C
 $g = \bar{2}00$



Isotherme à -20°C
 $g = \bar{2}00$



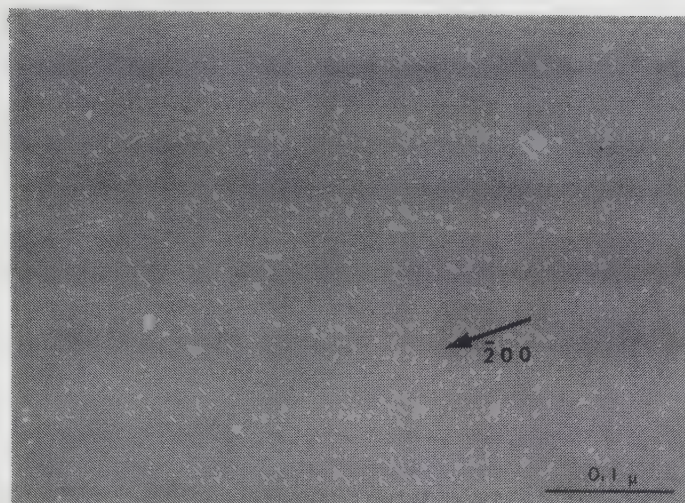
Isotherme à 0°C
 $g = 020$



Isotherme à $+20^{\circ}\text{C}$
 $g = \bar{2}00$

Micrographie IV 1213

$\text{AlZr} = T_q = 550^{\circ}\text{C}$
 Boucles de dislocation observées après les revenus isothermes



Micrographie IV 1214

$T_q = 550^\circ \text{ C}$ $T_r = 20^\circ \text{ C}$

Boucles de petit diamètre observées après
les revenus isothermes (Weak beam)

Température de l'isotherme	Densité des boucles ρ_B en cm^{-3}	Diamètre des boucles en Å	Concentration de lacunes con- densées C_L
Al ZF -40° C	$7,2 \cdot 10^{13}$	240 Å	$2,2 \cdot 10^{-5}$
Al ZF -20° C	$5,5 \cdot 10^{13}$	330 Å	$3,2 \cdot 10^{-5}$
Al ZF 0° C	$1,8 \cdot 10^{15}$	40 Å	$5,3 \cdot 10^{-6}$
	$1,2 \cdot 10^{13}$	320 Å	$6,4 \cdot 10^{-6}$
Al ZF 20° C	$1,7 \cdot 10^{15}$	40 Å	$5,5 \cdot 10^{-6}$
	$1,2 \cdot 10^{13}$	310 Å	$6,0 \cdot 10^{-6}$

Tableau IV 1215

Résultats numériques concernant les boucles de dislocation
après les revenus isothermes (AlZf - $T_q = 550^\circ \text{ C}$)

La pente initiale des courbes $\frac{\Delta \rho(t)}{\Delta \rho_0}$ est élevée (figure IV 1221) ; elle décroît ensuite rapidement. On ne peut pas décrire la vitesse de restauration de $\Delta \rho(t)$ sous forme d'une puissance constante de $\Delta \rho(t)$. On obtient des

droites de pente 0,5 en portant $\log(-\log \frac{\Delta \rho(t)}{\Delta \rho_0})$

en fonction de $\log t$ (figure IV 1222). Cette approximation, très bien suivie pour $T_r < 20^\circ \text{C}$, est moins bonne aux temps longs pour $T_r > 20^\circ \text{C}$.

Cette forme mathématique a déjà été utilisée par Wintenberger (1957) dans l'aluminium et Osterdag et Quéré (1967) dans l'or. Elle peut s'interpréter par une attraction des lacunes par les dislocations (Friedel 1964). Au-dessus de 20°C , l'écart observé à cette loi vient peut-être d'une restauration partielle des dislocations au cours du revenu (Wintenberger 1960)

IV. 2 - ENERGIES D'ACTIVATION AU COURS DU REVENU DES LACUNES TREMPÉES

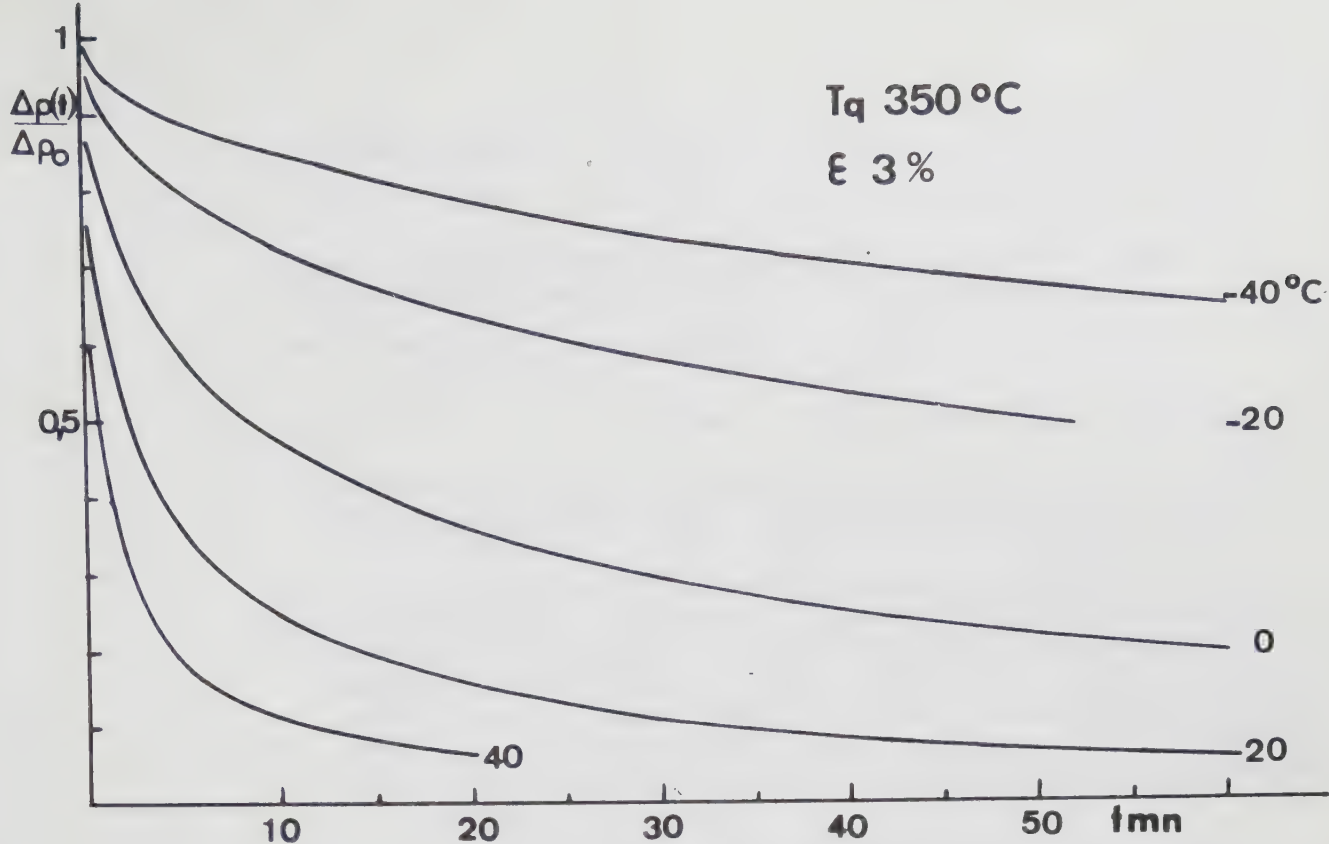
Pour déterminer les énergies d'activation, on n'utilise pas la variation de vitesse des courbes isothermes en fonction de la température de revenu. La reproductibilité des isothermes n'est pas assez bonne après trempe et écrouissage d'un échantillon à l'autre (variation de la densité des dislocations), d'autre part, la densité des boucles dépend de la température de restauration après trempe depuis 500°C (paragraphe IV. 1.2.1).

Cependant, les courbes isothermes sont affines les unes des autres par rapport au temps pendant une partie importante du revenu ; ce résultat montre que le processus d'élimination ne dépend pas fortement de T_r .

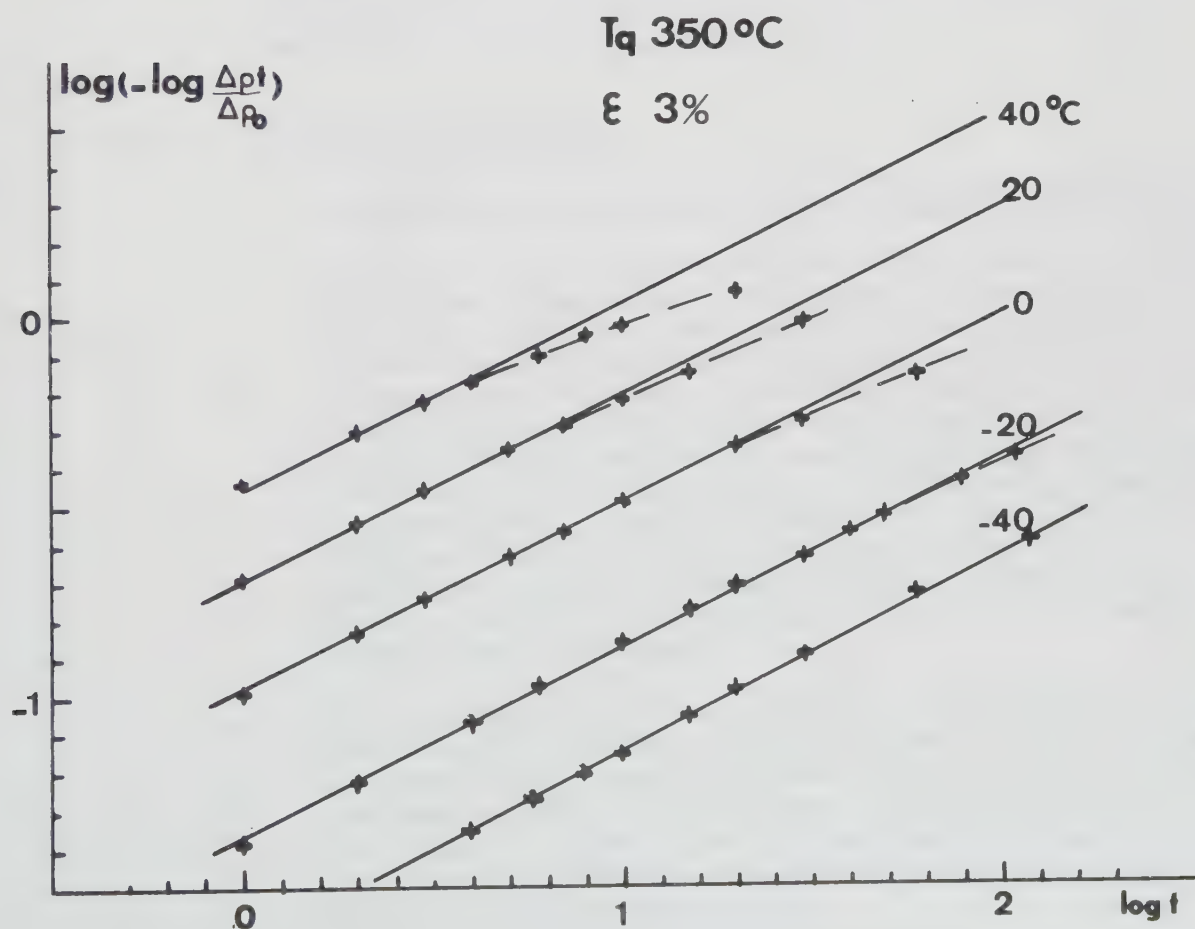
Nous avons utilisé la méthode des changements de températures d'un même échantillon pendant la restauration de la résistivité. On alterne le revenu entre deux températures T_1 et T_2 dont l'écart est de 10 ou 20°C et l'on répète le changement de température autant de fois que possible. On calcule l'énergie d'activation d'après le rapport des pentes V_1 et V_2 des tangentes aux courbes de résistivité, aux discontinuités de températures :

$$\mathcal{E} = k \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad \text{Log} \frac{V_2}{V_1}$$

.../...



IV 1221 - ALUMINIUM DE ZONE FONDUE - ISOTHERMES APRES TREMPÉ DEPUIS 350°C
ET ECROUISSAGE DE 3 %



IV 1222 - ALUMINIUM DE ZONE FONDUE - ISOTHERMES APRES TREMPÉ DEPUIS 350°C
ET ECROUISSAGE DE 3 % : $\log \left(-\log \frac{\Delta\rho(t)}{\Delta\rho_0} \right) = f(\log t)$

Les températures T_1 et T_2 doivent être réglées avec soin ($\pm 0,2^\circ \text{ C}$ sur T_1 et T_2) et la mesure du rapport $\frac{V_2}{V_1}$ est améliorée quand on connaît la forme mathématique des courbes. Un exemple est donné (figure IV 21) en utilisant la représentation $\frac{\Delta \rho_1}{\Delta \rho(t)}$ après trempe de 500° C .

Nous avons fait les expériences dans les conditions suivantes :

- a) forte concentration de lacunes initiales de l'ordre de 10^{-4} après trempe depuis 500° C et revenu entre -60 et $+20^\circ \text{ C}$.
- b) faible concentration de lacunes, environ 10^{-5} après trempe depuis 350° C et écrouissage d'environ 3 % à l'azote liquide pour avoir une vitesse d'élimination suffisante à basse température et revenu entre -40 et $+40^\circ \text{ C}$. Au dessous de -40° C , les mesures deviennent très imprécises ; pour compléter cette série d'essais, on a effectué des expériences entre 20 et 60° C après trempe depuis 350° C , mais sans écrouissage pour diminuer la vitesse d'élimination.

Dans les deux cas, le domaine des températures de revenu est limité par la vitesse d'évolution du phénomène, trop faible à basse température et trop grande à température élevée. L'ensemble de nos résultats est porté sur la figure IV 22 où la température indiquée en abscisse est la moyenne des deux températures de revenu de chaque essai.

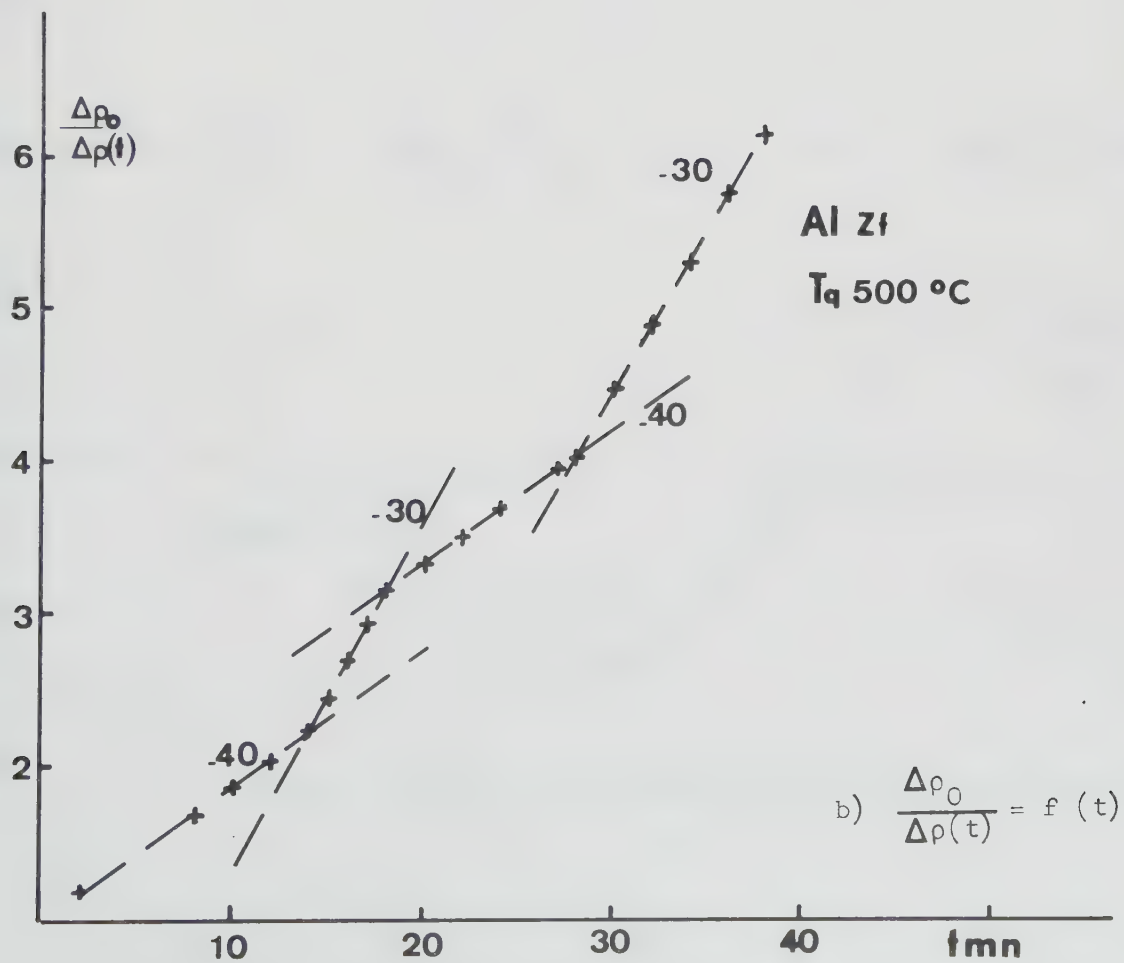
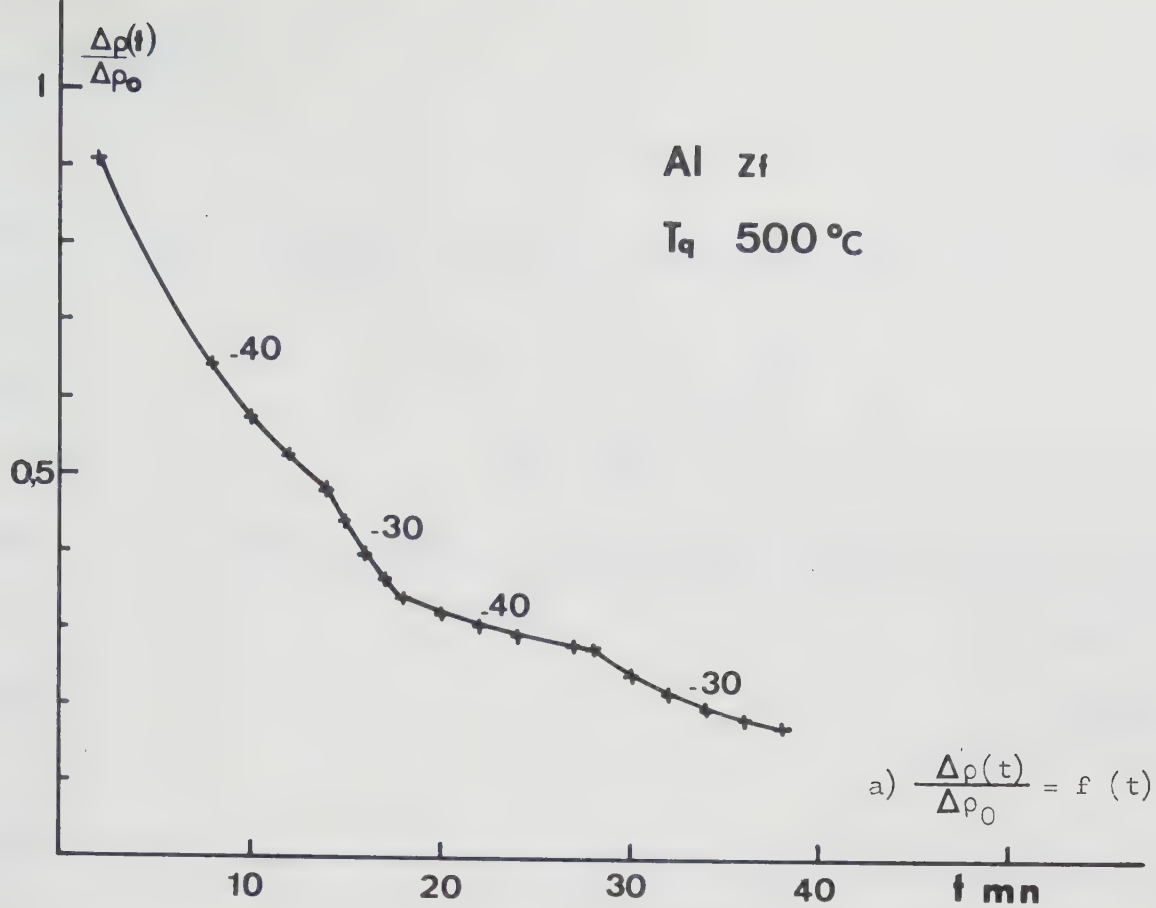
IV. 3 - DISCUSSION DES RESULTATS

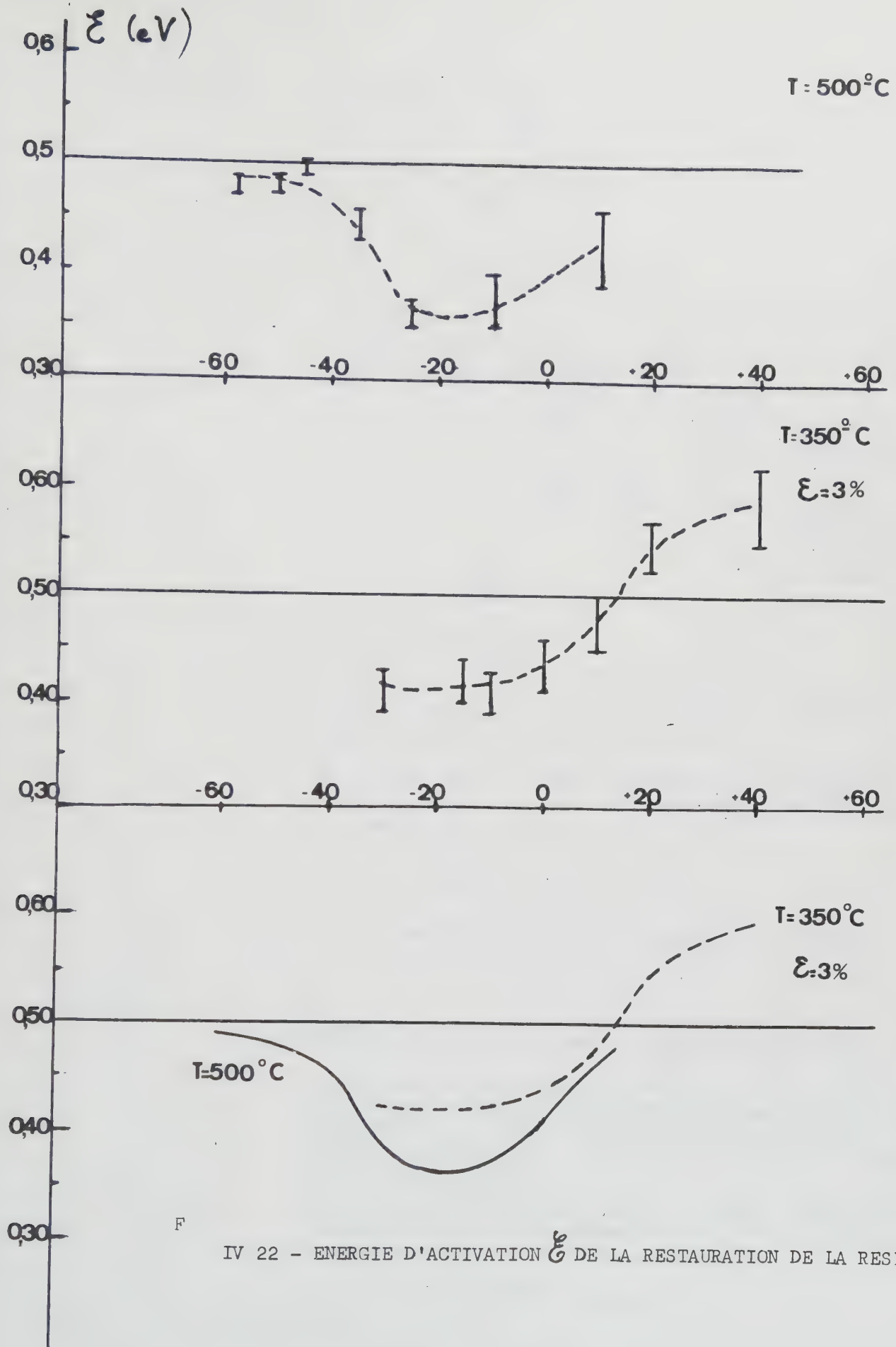
3.1 Interprétation des énergies d'activation du revenu des lacunes

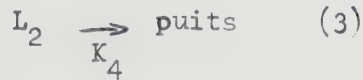
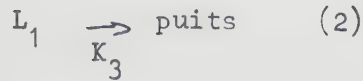
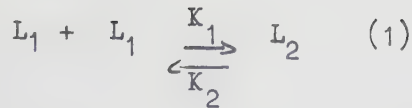
Les mesures d'énergies d'activation des phénomènes d'élimination des lacunes sont difficiles et peu précises. Leur interprétation est encore très discutée. La variation importante de l'énergie d'activation, en particulier avec la température de trempe (Federighi 1965), est en général interprétée par la migration de deux types de défauts : monolacunes et bilacunes. De nombreux articles théoriques ont été publiés sur le sujet, en particulier par Damask et Dienes (1963), Doyama (1965), Perry (1970), Hofelich et Perry (1970). Ces auteurs traitent la répartition entre monolacunes et bilacunes pendant la trempe et pendant le revenu et ses effets sur l'énergie d'activation mesurée pendant le revenu.

Nous allons interpréter les énergies d'activation mesurées d'après un calcul simplifié dérivé du modèle de Damask et Dienes (1963). Nous admettrons que les lacunes n'existent que sous la forme de monolacunes L_1 et de bilacunes L_2 , que leurs concentrations C_1 et C_2 sont homogènes dans l'échantillon et que tout défaut arrivant sur un puits est éliminé. Les réactions sont les suivantes :

.../...







Les différentes constantes de réaction K_i ont les valeurs suivantes (Damask et Dienes 1963) :

$$K_1 = 84 \nu \exp \frac{-E_{M1}}{kT} \quad E_{M1} = \text{énergie de migration des monolacunes}$$

$$K_2 = 14 \nu \exp - \left(\frac{E_{M1} + E_{LL}}{kT} \right) \quad E_{M2} = \text{énergie de migration des bilacunes}$$

$$K_3 = P \nu \exp \frac{-E_{M1}}{kT} \quad E_{LL} = \text{énergie de liaison des bilacunes}$$

$$K_4 = P \nu \exp \frac{-E_{M2}}{kT}$$

ν est la fréquence de vibration atomique et P un coefficient proportionnel à la concentration de puits.

Si la réaction (1) entre monolacunes et bilacunes est rapide vis à vis des réactions d'élimination (2) et (3), nous avons à l'équilibre :

$$C_2 = \frac{K_1}{K_2} C_1^2 = 6 C_1^2 \exp \frac{E_{LL}}{kT}$$

et la concentration totale de lacunes C s'écrit :

$$C = C_1 + 2C_2$$

Nous avons calculé le rapport $\frac{C_2}{C_1}$ en fonction de la tempé-

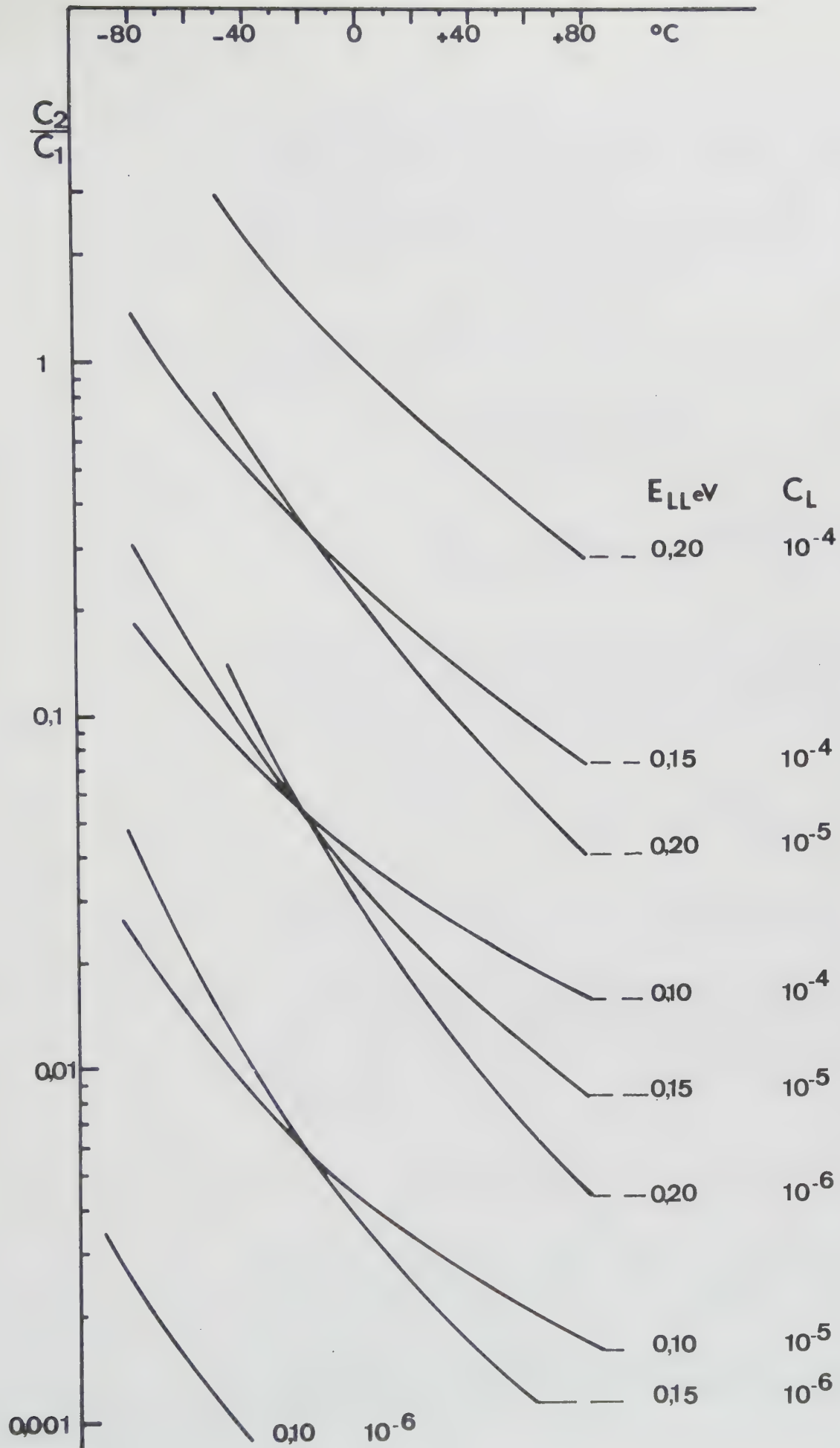
rature pour trois concentrations : $C = 10^{-4}$, 10^{-5} et 10^{-6} (figure IV 311) qui correspondent au domaine de nos expériences et $E_{LL} = 0,10 - 0,15$ et $0,20$ eV. Ce rapport interviendra souvent dans la discussion. Il est assez grand aux basses températures.

Supposons qu'à un moment donné du revenu, la dérivée par rapport au temps de la concentration C_i d'un défaut est proportionnelle à C_i et à la constante K_i

$$V_i = \frac{dC_i}{dt} = - K_i C_i$$

S'il existait un seul type de défauts, l'énergie d'activation mesurée par la variation de V_i serait directement liée à la fréquence de sauts des défauts et l'on mesurerait leur énergie de migration.

.../...



IV 311 - CONCENTRATION RELATIVE DES BILACUNES A L'EQUILIBRE

$$\frac{C_2}{C_1} = f(C_L, E_{LL}, T)$$

Par contre, si deux types de défauts sont en présence, leurs concentrations relatives C_i seront également modifiées par la température. Si nous supposons que la résistivité d'une bilacune est le double de celle d'une monolacune, la résistivité mesurée $\Delta\rho(t)$ est proportionnelle à $C_1 + 2C_2$; la dérivée de $\Delta\rho(t)$ par rapport au temps s'écrit :

$$-K_3 C_1 - 2K_4 C_2$$

L'énergie d'activation $\mathcal{E}$ mesurée par un saut de température dT est :

$$\mathcal{E} = - \frac{d \log (K_3 C_1 + 2K_4 C_2)}{d \left(\frac{1}{kT} \right)}$$

$$\mathcal{E} = \frac{K_3 C_1 E_{M1} + 2K_4 C_2 E_{M2}}{K_3 C_1 + 2K_4 C_2} - \frac{K_3 \frac{dC_1}{d(1/kT)} + 2K_4 \frac{dC_2}{d(1/kT)}}{K_3 C_1 + 2K_4 C_2}$$

Le premier terme est compris entre E_{M1} et E_{M2} et dépend des contributions relatives des deux défauts à l'élimination, le second est dû au changement des concentrations C_1 et C_2 avec la température. Si l'équilibre est maintenu entre monolacunes et bilacunes, on trouve :

$$\frac{dC_2}{d \left(\frac{1}{kT} \right)} = - \frac{1}{2} \frac{dC_1}{d \left(\frac{1}{kT} \right)} = \frac{C_2 E_{LL}}{1 + 4 \frac{C_2}{C_1}}$$

Nous allons développer $\mathcal{E}$ de façon différente suivant les domaines de températures. Nous remarquerons que K_3 est toujours petit devant K_4 si $E_{M2} < E_{M1}$

a) très basses températures ($T_r < -30^\circ \text{C}$)

La concentration relative des bilacunes est élevée (figure IV 31) et l'hypothèse $K_3 C_1 \ll K_4 C_2$ est vraisemblable pour $E_{LL} > 0,10 \text{ eV}$ et $C = C_1 + 2C_2 \gg 10^{-5}$ (seules les bilacunes s'éliminent). s'écrit :

$$\mathcal{E} = E_{M2} - \frac{E_{LL}}{1 + 4 \frac{C_2}{C_1}}$$

On mesure une valeur de $\mathcal{E}$ d'autant plus proche de E_{M2} que $\frac{C_2}{C_1}$ est grand, c'est-à-dire que la température T_r est basse.

On observe sur la figure IV 22 un accroissement de $\mathcal{E}$ après trempe depuis 500°C de -20 à -40°C , puis une valeur stable voisine de $0,5 \text{ eV}$. Nous donnerons donc $E_{M2} \sim 0,50 \text{ eV}$.

.../...

b) températures moyennes ($-30 < T_r < 0^\circ \text{ C}$)
 Si nous prenons toujours $K_3 C_1 \ll K_4 C_2$

$$\mathcal{E} = E_{M2} - \frac{E_{LL}}{1 + 4 \frac{C_2}{C_1}}$$

Mais le rapport $\frac{C_2}{C_1}$ diminue quand T_r augmente et l'on tend à mesurer une valeur minimale de $\mathcal{E}$

$$\mathcal{E} = E_{M2} - E_{LL}$$

Après trempe depuis 500° C , cette valeur minimale est de $0,35 \text{ eV}$, ce qui donne $E_{LL} \sim 0,15 \text{ eV}$. Avec une valeur de E_{LL} nettement plus grande ($0,20 \text{ eV}$), le rapport $\frac{C_2}{C_1}$ serait

de l'ordre de 1 à 0° C (figure IV 311) et l'on mesurerait pratiquement toujours E_{M2} . En prenant $E_{LL} = 0,10 \text{ eV}$, l'amplitude des variations de $\mathcal{E}$ serait inférieure à $0,10 \text{ eV}$ au lieu de $0,15 \text{ eV}$.

Après trempe depuis 350° C , le minimum de $\mathcal{E}$ est de $0,40 \text{ eV}$; on peut penser que les monolacunes plus nombreuses participent davantage à l'élimination.

c) températures élevées ($T > 20^\circ \text{ C}$)

On a toujours $K_3 \ll K_4$ et dans l'hypothèse où $C_2 \ll C_1$ on peut développer $\mathcal{E}$ sous la forme :

$$\mathcal{E} = E_{M1} - \frac{2K_4 C_2}{K_3 C_1 + 2K_4 C_2} (E_{M1} - E_{M2} + B)$$

si $\frac{C_2}{C_1}$ est suffisamment petit, ce qui est le cas si l'on

diminue la concentration de lacunes et qu'on augmente la température de revenu, on peut obtenir $K_4 C_2 \ll K_3 C_1$ et $\mathcal{E}$ tend vers E_{M1} par valeurs inférieures. On constate que $\mathcal{E}$ augmente de -10 à $+40^\circ \text{ C}$ et tend à se stabiliser vers une valeur de l'ordre de $0,60 \text{ eV}$. Nous donnerons $E_{M1} \sim 0,60 \text{ eV}$.

3.2 Discussion des énergies d'activation et des cinétiques d'élimination des lacunes

C'est quand la concentration totale de lacunes est faible et les températures de revenu élevées qu'on devrait mesurer l'énergie de migration des monolacunes : avec les valeurs que nous trouvons pour E_{LL} , E_{M1} et E_{M2} et d'après l'équation du paragraphe précédent, il faut, au moins pour être dans ce cas, que $C_L < 10^{-5}$ et $T_r > +20^\circ \text{ C}$; on a alors $\frac{C_2}{C_1} < \frac{2}{100}$. On risque toutefois de mesurer E_{M1} légèrement

par défaut, l'erreur étant au plus de quelques $0,01 \text{ eV}$. De plus, les manipulations sont alors très délicates en raison des faibles variations de résistivité mesurées :

.../...

la trempe répétée des échantillons peut introduire des dislocations qui affectent la résistivité et surtout modifient la densité des puits qui absorbent les lacunes. Dans les échantillons écrouis volontairement après trempe, les conditions expérimentales peuvent être plus favorables. C'est donc ainsi que nous avons opéré.

Wintenberger (1957) trouve $E_{M1} = 0,58 \pm 0,05$ eV pour l'énergie de migration des monolacunes après trempe lente à l'air et écrouissage. De Sorbo et Turnbull (1959) obtiennent $E_{M1} = 0,65 \pm 0,06$ eV après trempe rapide depuis une température basse (300°C) ; une valeur identique a été publiée par Hillairet, Levy et Revel (1970) : $E_{M1} = 0,65 \pm 0,03$ eV. La valeur que nous obtenons à 40°C après trempe depuis 350°C (environ 0,60 eV) est située entre les valeurs précédentes. D'après le modèle de Damask et Dienes qui suppose la concentration de lacunes homogènes, la cinétique des revenus devrait être d'ordre 1 ; nous n'avons pas obtenu ce résultat même en l'absence d'écrouissage volontaire. On peut attribuer ce comportement à l'effet attractif des dislocations ou peut-être à l'inhomogénéité de leur répartition.

Notre détermination de l'énergie de migration des bilacunes $E_{M2} \sim 0,50$ eV suppose que l'élimination directe des monolacunes est négligeable et que les bilacunes existent en concentration relativement importante dès la fin des trempes ou se forment rapidement pendant les revenus. La mesure de résistivité étant globale, on n'a pas de preuve directe de la présence des bilacunes. A partir des équations de Damask et Dienes (1963) on obtient en fonction de la température, les constantes de temps τ pour l'association lacune-lacune et les proportions de bilacunes $\frac{C_2}{C_1}$ suivantes pour une concentration de lacunes

totale de 10^{-4} :

T	+ 100°C	- 10°C	- 50°C
τ	$1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}$	1,8 s	360 s
$\frac{C_2}{C_1}$	0,05	0,28	0,63

D'après les valeurs précédentes, la formation des bilacunes est déjà importante dès la fin des trempes et par suite, notre hypothèse semble raisonnable du moins tant que la concentration de lacunes reste assez grande. Les déterminations précédentes de Doyama et Koehler (1964) et Hillairet et coauteurs (1970) donnaient également $E_{M2} \sim 0,50$ eV ; ces auteurs supposent que ce sont surtout les bilacunes formées pendant la trempe qui interviennent. On comprend mal l'ordre 2 de la cinétique des revenus s'il existe une concentration importante de bilacunes ; on l'explique mieux, comme nous allons le voir, si au cours de l'élimination, les bilacunes ont tendance à se mettre en équilibre avec les monolacunes par

.../...

dissociation. Federighi (1965) observe également une réaction d'ordre 2 à basses températures après trempe depuis 600° C ; l'énergie d'activation qu'il mesure d'après les isothermes sur des échantillons différents est de 0,62 eV, c'est-à-dire proche de E_{M1} entre - 50 et - 70° C. Federighi en déduit que la rencontre de deux lacunes pour former une bilacune limite la vitesse de réaction et interprète ainsi la cinétique d'ordre 2. Soulignons toutefois qu'il faut supposer que la densité de boucles soit la même pendant les isothermes de - 50 à - 70° C.

Doyama et Koehler (1964) obtiennent l'énergie de liaison des bilacunes $E_{LL} = 0,17 \pm 0,05$ eV, en considérant les variations d'énergie d'activation $\mathcal{E}$ du revenu en fonction de la concentration de lacunes et la durée de l'élimination en fonction de la température de revenu. Notre valeur de E_{LL} ($\sim 0,15$ eV) est très voisine ; elle repose sur l'existence du minimum de $\mathcal{E}$ mesuré vers - 20° C après trempe de 500° C qui correspondrait à $E_{M2} - E_{LL}$. Suivant notre interprétation, ce sont encore les bilacunes qui s'éliminent à 0° C ; leur concentration est relativement petite ($\frac{C_2}{C_1} \leq 0,24$) mais leur fréquence de sauts

est 70 fois plus grande que celle des monolacunes. Dans ces conditions, la concentration de bilacunes tend à devenir proportionnelle au carré de la concentration de lacunes totale quand celle-ci diminue, ce qui explique convenablement la cinétique d'ordre 2 qu'on observe.

CONCLUSION

L'élimination des lacunes dans l'aluminium pur dépend d'une part de la température de trempe et donc de la concentration initiale de lacunes et, d'autre part, de la température de revenu où on l'observe. L'existence de deux défauts mobiles, monolacunes et bilacunes, est très probable car l'énergie d'activation de l'élimination varie dans une large mesure en fonction de la température de revenu. Les phénomènes font intervenir de nombreux paramètres : énergies de migration E_{M1} et E_{M2} des monolacunes et des bilacunes, énergie de liaison E_{LL} des bilacunes, concentration totale de lacunes, nature des puits et température.

Dans les différents cas que nous avons traités, les courbes isothermes de revenu sont bien décrites par des formes mathématiques simples. Malgré cela, la relation entre les cinétiques de revenus et les mécanismes d'élimination des lacunes n'est pas solidement établie.

On ne peut mesurer l'énergie de migration de l'un des défauts que dans les conditions extrêmes qui sont difficilement réalisées. Pour les faibles concentrations de lacunes et les températures de revenu élevées, on tend à mesurer l'énergie de migration des monolacunes :

$$E_{M1} \sim 0,60 \text{ eV}$$

Au contraire, à basses températures, quand la concentration de lacunes est élevée, la proportion de bilacunes est grande et les monolacunes peu mobiles ; on tend alors à mesurer l'énergie de migration des bilacunes :

$$E_{M2} \sim 0,50 \text{ eV}$$

.../...

Dans les cas intermédiaires, nous pensons que ce sont les bilacunes, en équilibre avec les monolacunes, qui s'éliminent. Nous avons évalué l'ordre de grandeur de leur énergie de liaison :

$$E_{LL} \sim 0,15 \text{ eV}$$

Les marges d'erreurs sur EM_1 , EM_2 et E_{LL} sont difficiles à préciser ; elles dépendent non seulement de la précision des mesures mais aussi de la validité du modèle nécessairement simplifié qu'on utilise pour les interpréter.

C H A P I T R E V

ELIMINATION DES LACUNES TREMPÉES DANS LES ALLIAGES

Dans ce chapitre, nous allons examiner dans quelle mesure les solutés modifient l'élimination des lacunes trempées et quels sont les phénomènes qui provoquent ce changement.

Nous donnerons d'abord un aperçu de la méthode expérimentale et des difficultés que la présence des solutés fait apparaître. Nous décrirons ensuite les résultats expérimentaux obtenus pour chacun des solutés étudiés. Enfin, nous discuterons point par point les phénomènes élémentaires qui permettent de comprendre nos résultats.

V. 1 - METHODE EXPERIMENTALE

Après trempe depuis $T_q = 550^\circ \text{C}$, nous avons mesuré la résistivité des fils et observé en microscopie électronique la structure des lames minces pendant les revenus isochrones en fonction de la concentration des solutés. Nous avons aussi examiné l'évolution des courbes isochrones en fonction de la température de trempe pour des alliages de concentrations données. Enfin, nous avons fait des expériences complémentaires : revenus isothermes et effets de l'écrouissage, qui nous serviront à l'interprétation des résultats.

Microscopie électronique

L'observation des lames minces au microscope électronique nous donne la densité ρ_D des boucles de dislocations lacunaires, leur diamètre moyen et, par suite, la concentration des lacunes C_L qui sont éliminées sous cette forme. Si la valeur de C_L à 20°C est beaucoup plus faible dans un alliage que dans le métal pur, une partie des lacunes reste vraisemblablement en sursaturation. Ces expériences indiquent donc le retard apporté par les solutés à l'élimination des lacunes. Les mesures sont relativement imprécises, mais elles apportent une information plus directe que les mesures de résistivité et permettent de les discuter.

Courbes de résistivité *

Les courbes isochrones de résistivité donnent, en principe, sur l'élimination des lacunes, des informations plus détaillées que l'observation des lames minces. Pour faciliter les comparaisons, nous emploierons à propos de leurs stades les mêmes notations que dans l'aluminium pur : stade Q_{1A} de -100 à 0°C , stade Q_{1B} entre -20 et $+60^\circ \text{C}$ et stade Q_2 de $+100$ à $+200^\circ \text{C}$; nous observerons l'effet des solutés sur les proportions et l'existence de ces stades.

Mais nous verrons que l'interprétation des courbes est souvent plus complexe que dans l'aluminium pur à cause de l'interaction entre lacunes et atomes de solutés et de la répartition des atomes de solutés eux-mêmes. Le premier phénomène affecte assez peu la proportionnalité entre la concentration de lacunes en sursaturation et l'excès de résistivité résiduelle (chapitre III). Par contre, un changement de répartition du soluté pendant le revenu

.../...

* Les revenus isochrones correspondent toujours à un maintien de 10 minutes tous les 20°C .

Soluté	Observation à 20° C			Observation à 100° C		
	densité de boucles $\rho_B \text{ cm}^{-3*}$	diamètre moyen des boucles ϕA	concentration de lacunes éliminées C_L^{**}	densité de boucles $\rho_B \text{ cm}^{-3*}$	diamètre moyen des boucles ϕA	concentration de lacunes éliminées C_L^{**}
Al pur ZF	$3,6 \cdot 10^{14}$	290	$5,4 \cdot 10^{-5}$			
Mg 0,05 %	$1,2 \cdot 10^{13}$	1 100	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	1 425	$3,3 \cdot 10^{-5}$
Mg 0,1	$1,9 \cdot 10^{13}$	320	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{12}$	1 050	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Mg 1,0	~ 0		~ 0	$3,3 \cdot 10^{12}$	610	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Si 0,1	$4,3 \cdot 10^{14}$	140	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{14}$	190	$7,5 \cdot 10^{-5}$
Si 0,5	$2,7 \cdot 10^{14}$	190	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{14}$	195	$7,6 \cdot 10^{-5}$
Si 1,3						
Cu 0,1	$2,9 \cdot 10^{14}$	210	$7,0 \cdot 10^{-5}$			
Cu 0,4	$5,1 \cdot 10^{14}$	140	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	240	$5,5 \cdot 10^{-5}$
Cu 1	$1,9 \cdot 10^{15}$	120	$1,5 \cdot 10^{-4}$			
Zn 0,42	$3,7 \cdot 10^{14}$	$\begin{cases} F & 170 \\ P & 300 \end{cases}$	$1 \cdot 10^{-4}$			
Ag 0,045	$1,9 \cdot 10^{14}$	190	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	$\begin{cases} F & 220 \\ P & 580 \end{cases}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Ag 0,50	$1,5 \cdot 10^{14}$	240	$4,6 \cdot 10^{-5}$			
Ge 0,05	~ 0		~ 0	$3,5 \cdot 10^{13}$	425	$1,9 \cdot 10^{-5}$
In 0,01	~ 0		~ 0			

TABLEAU V. 2

DONNEES NUMERIQUES CONCERNANT LES BOUCLES DE DISLOCATION DANS LES ALLIAGES

ρ_B^* La densité de boucles correspond aux boucles visibles avec le vecteur diffraction (g) utilisé.

C_L^{**} La concentration de lacunes éliminées tient compte de la proportion de boucles hors contraste pour le vecteur diffraction (g) utilisé.

peut donner des variations de résistivité du même ordre que la résistivité des lacunes et perturber la mesure. Ainsi, le rassemblement du soluté en tous petits amas est susceptible d'augmenter la résistivité. Leur dissolution ou leur évolution en zones GP ou en précipités provoque au contraire une diminution de la résistivité.

V. 2 - EFFETS SUR L'ELIMINATION DES LACUNES DES DIFFERENTS SOLUTES

Nous présenterons les résultats expérimentaux concernant les alliages en les classant suivant l'effet des solutés sur l'élimination des lacunes. Pour faciliter la compréhension de l'exposé, nous donnerons tout de suite notre interprétation des résultats et nous la justifierons au paragraphe V. 3.

2.1 Alliages aluminium-cuivre

Nous décrirons les effets du cuivre dans les alliages contenant de 0,1 % à 1 % de cet élément.

Après trempe depuis $T_q = 540^\circ \text{C}$, nous indiquons sur la figure V211 les variations absolues de résistivité résiduelle pendant les revenus isochrones.

- dans les alliages contenant 0,1 et 0,2 % de cuivre, la diminution de résistivité $\Delta\rho_0$ entre -100 et $+200^\circ \text{C}$ est proche de celle mesurée dans l'aluminium pur ; le stade Q_1 est décalé d'environ $+10^\circ \text{C}$ et le stade Q_2 a une importance relative légèrement plus grande.
- la résistivité de l'alliage à 0,40 % est stable au-delà de 200°C et égale à celle de la solution solide. Le stade Q_1 existe comme dans les alliages plus dilués mais, en plus, on observe un stade supplémentaire vers $+70^\circ \text{C}$. La valeur de $\Delta\rho_0$ augmente par rapport au cas des alliages à 0,1 et 0,2 %.
- dans l'alliage à 1 %, la résistivité mesurée à 200°C correspond bien à la valeur de la solution solide ; mais elle diminue au-delà de 200°C à cause de la précipitation d'une nouvelle phase ; $\Delta\rho_0$ est nettement plus élevé que pour l'alliage à 0,4 %. On observe un maximum de résistivité vers -10°C , ce qui met en évidence la formation des petits amas. Entre -10 et $+160^\circ$ la résistivité diminue de façon complexe.

Dans les deux alliages à 0,40 et 1 %, nous pensons que l'augmentation rapide de $\Delta\rho_0$ et les modifications des courbes isochrones sont beaucoup plus dues au regroupement des atomes de soluté qu'à une concentration plus élevée de lacunes et un piégeage de celles-ci par les atomes de soluté : de petits amas existeraient déjà à la fin de la trempe (ce qui augmenterait $\Delta\rho_0$). Au cours du revenu, ces amas continueraient à se former ; leur évolution puis leur dissolution expliqueraient le maximum puis la décroissance retardée de la résistivité qu'on observe dans l'alliage à 1 % de cuivre.

.../...

Les observations de lames minces faites après trempe depuis 550° C donnent les résultats suivants (tableau V2) :

- à 20° C, dans les alliages contenant 0,10 - 0,40 et 1 % de cuivre, les concentrations C_L de lacunes agglomérées dans les boucles est d'environ 10^{-4} ($0,7 \cdot 10^{-4}$ à $1,5 \cdot 10^{-4}$). L'essentiel des lacunes trempées est donc déjà éliminé même dans l'alliage à 1 % bien que sa résistivité soit encore plus élevée qu'après la trempe.
- dans l'alliage à 0,40 %, C_L est du même ordre à 20 et 100° C et diminue nettement à 160° C. Ceci renforce les conclusions tirées de l'observation à 20° C.

Nous avons de plus effectué les revenus isochrones pour différentes températures de trempe (540 à 350° C) :

- dans l'alliage à 0,1 % (figure V 212) le stade Q_1 se décale vers les températures de revenu plus élevées quand on diminue T_q ; le stade Q_2 disparaît progressivement. Ce comportement est analogue à celui de l'aluminium pur. Mais pour $T_q = 350° C$, l'isochrone comporte de plus un maximum de résistivité qui révèle l'existence de petits amas d'atomes de cuivre.

Dans l'alliage à 0,2 %, les maximums de résistivité prennent encore plus d'importance par rapport à la résistivité des lacunes (figures V 213 et V 214). On les observe à partir de $T_q = 450° C$.

Les premières conclusions que nous tirons des expériences sont les suivantes :

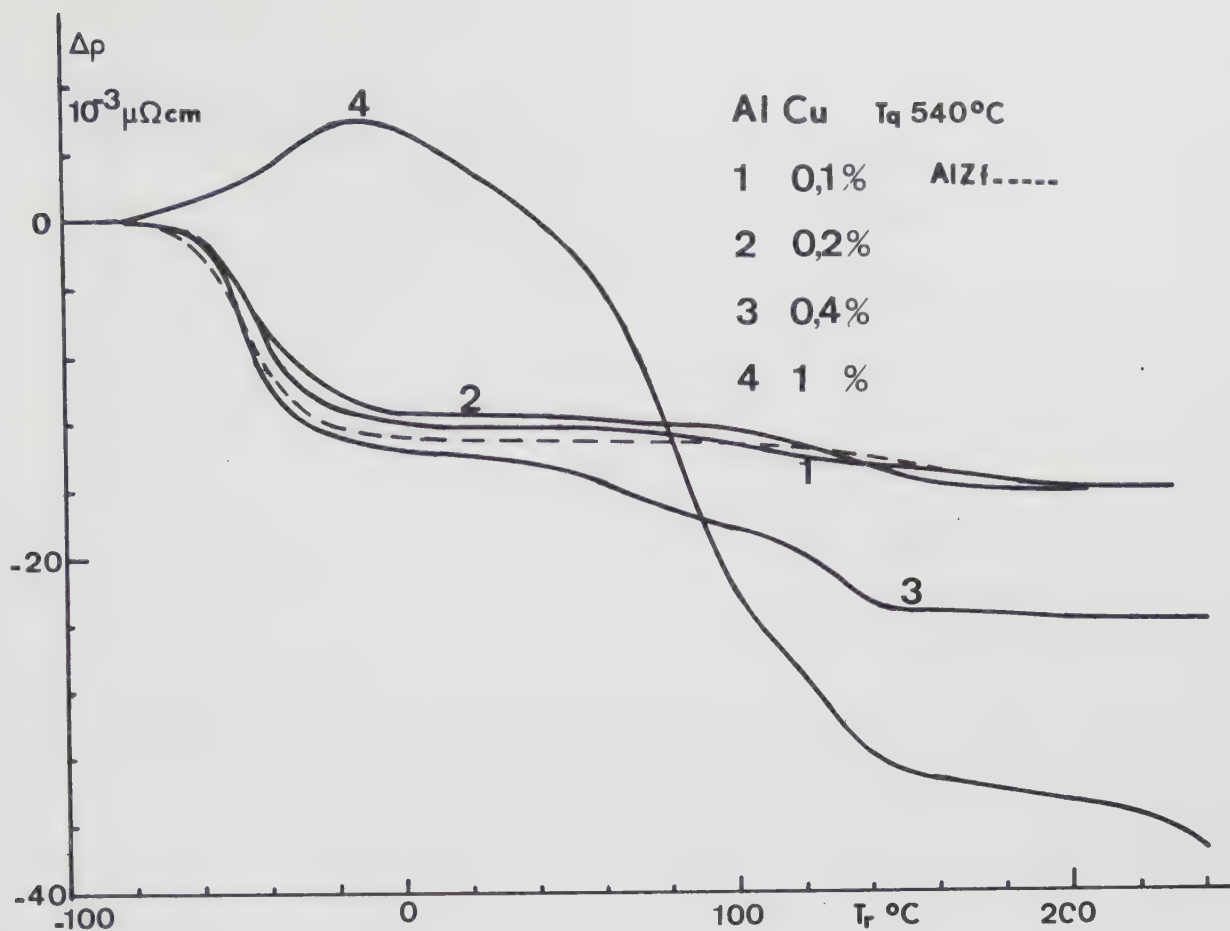
- Les atomes de cuivre, quelle que soit leur répartition, ne retardent pas fortement l'élimination des lacunes trempées.
- les anomalies des courbes isochrones s'expliquent par la formation de petits amas d'atomes de cuivre et leur évolution pendant le revenu. Ces amas existent même dans l'alliage à 0,1 % de cuivre et ils sont déjà en partie formés après la trempe dans les alliages plus concentrés (0,4 et 1 %).

2.2 Alliages aluminium-zinc

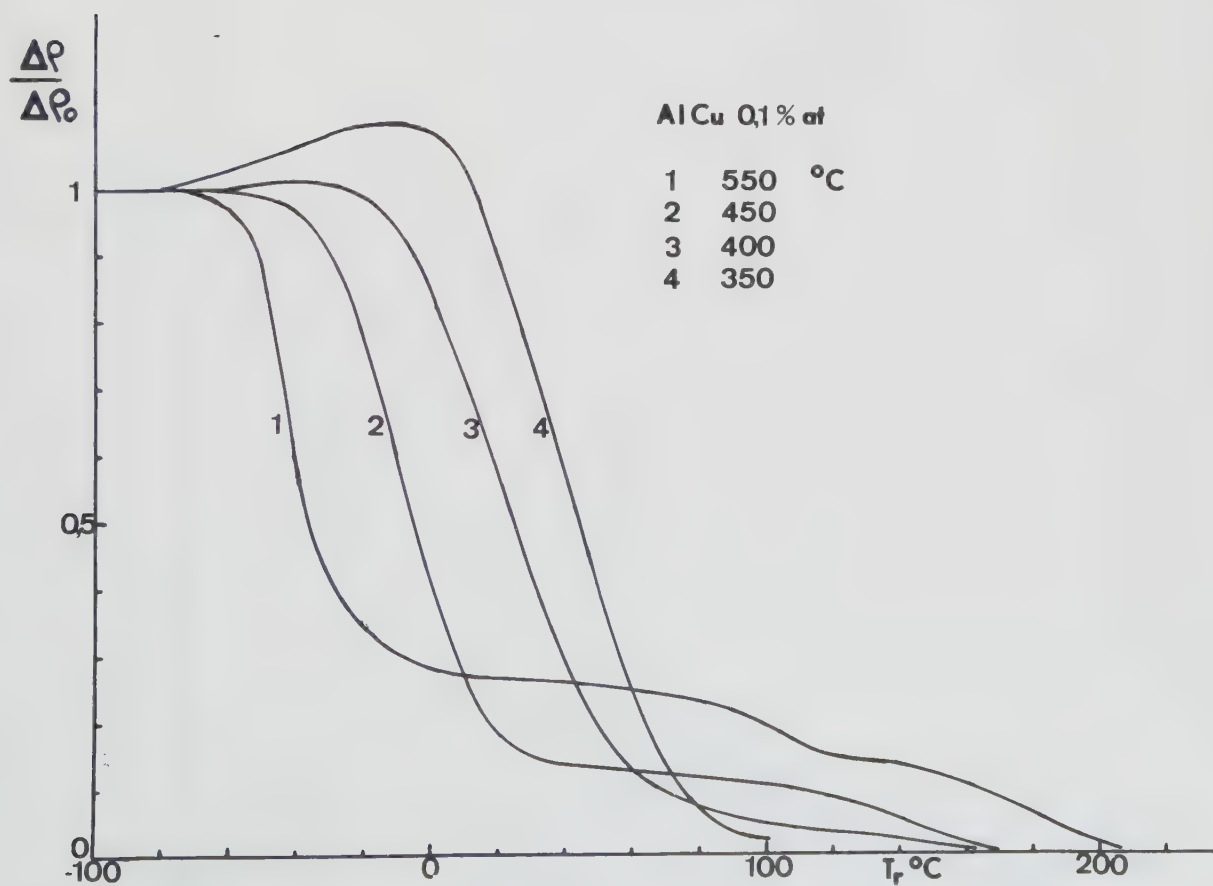
Nous avons étudié des alliages à 0,10 - 0,40 et 1 % de zinc. La résistivité résiduelle de ces alliages est stable à partir de 220° C et égale à celle de la solution solide. Les phénomènes sont très proches de ceux observés dans les alliages AlCu ; mais après trempe depuis 530° C (figure V221), le maximum de résistivité est plus important à teneur égale et se situe à des températures plus basses, environ - 70° C au lieu de - 10° C.

A 20° C ($T_q = 550° C$), la concentration C_L de lacunes rassemblées dans les boucles de dislocation est de $1 \cdot 10^{-4}$ dans l'alliage à 0,40 %. On peut donc penser que la plupart des lacunes sont éliminées à 20° C.

.../...

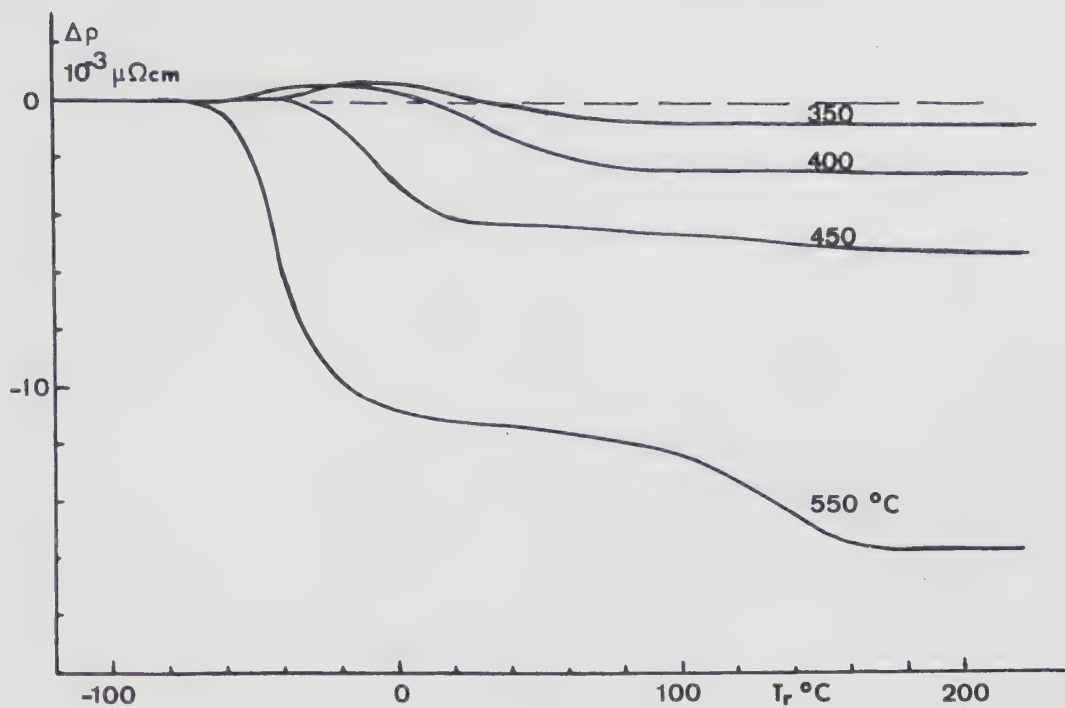


V 211 - Al-Cu (0,10 à 1 %) ISOCHRONES ABSOLUES ($T_q = 550^\circ\text{C}$)

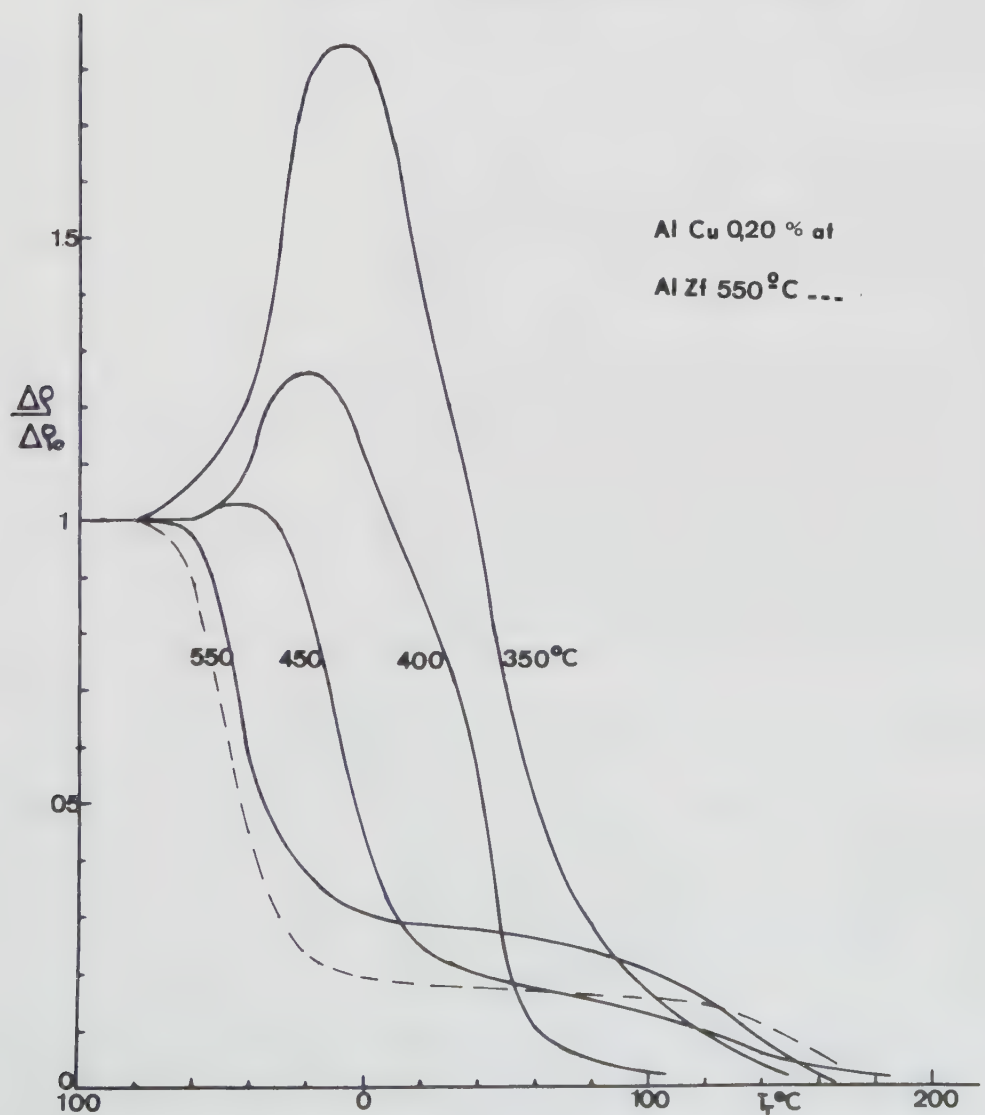


V 212 - Al-Cu (0,1 %) ISOCHRONES RELATIVES (T_q variable)

Al Cu 0,2 %



V 213 - Al-Cu (0,2 %) ISOCHRONES ABSOLUES (T_q variable)



Al Cu 0,20 % at

Al Zr 550 °C ...

V 214 - Al-Cu (0,2 %) ISOCHRONES RELATIVES (T_q variable)

Nous avons également effectué des revenus isochrones après trempe depuis 400° C et 350° C :

- à températures de trempe décroissantes, dans l'alliage à 0,1 %, on observe la même évolution que dans l'aluminium pur : décalage du stade Q_1 et diminution du stade Q_2 (figure V222).
- pour l'alliage à 0,40 %, on observe les maximums de résistivité à toutes les températures de trempe : leur amplitude absolue diminue avec T_q (figure V223), mais leur valeur est du même ordre que la résistivité des lacunes (figure V224).

En conclusion, les effets du zinc sur l'élimination des lacunes sont faibles et analogues à ceux du cuivre. Toutefois, la formation des petits amas d'atomes de zinc se ferait à des températures plus basses et l'amplitude du maximum de résistivité est plus importante.

2.3 Alliages aluminium-argent

Les courbes isochrones de résistivité après trempe depuis 550° C sont représentées sur la figure V231 pour une teneur d'argent qui va de 0,045 à 0,50 %. La résistivité des alliages contenant 0,25 et 0,50 % d'argent diminue au-delà de la valeur correspondant à la solution solide que nous indiquons par un trait horizontal.

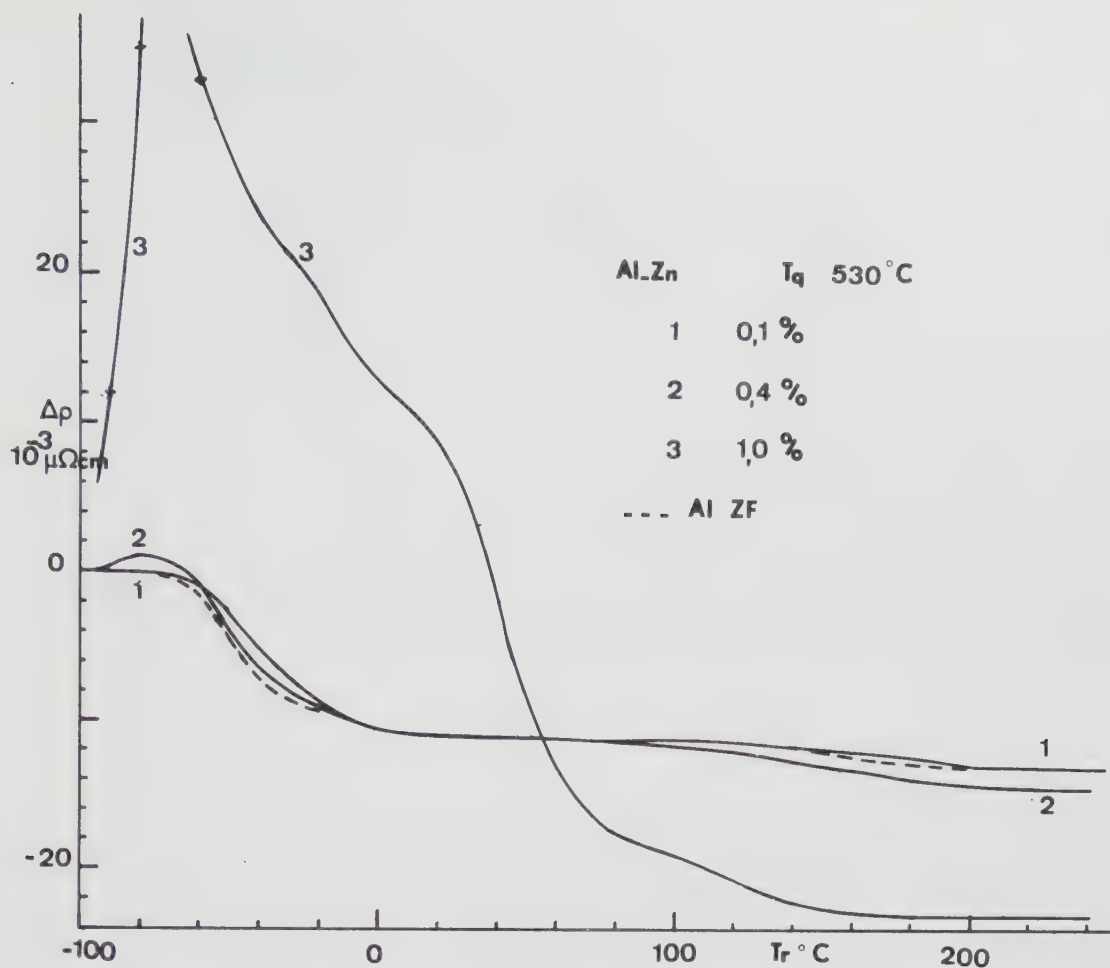
Par rapport aux alliages AlCu et AlZn, les maximums de résistivité existent à des teneurs plus faibles (0,045 % au lieu de 1 % et 0,40 %) et il est très probable que les petits amas se forment pendant la trempe et augmentent $\Delta \rho_0$ à partir d'une teneur de 0,10 % d'argent.

Une diminution de résistivité est toujours observée aux températures du stade Q_1 . Mais il existe un stade supplémentaire important à partir de 40 à 60° C ; dans les alliages contenant 0,045 et 0,10 % d'argent, nous sommes tentés d'attribuer ce stade à la dissolution des petits amas formés pendant la trempe et le début du revenu. Au contraire, pour les alliages plus concentrés, ces amas pourraient se développer en zones GP qui se redissoudraient ensuite avec une augmentation de résistivité.

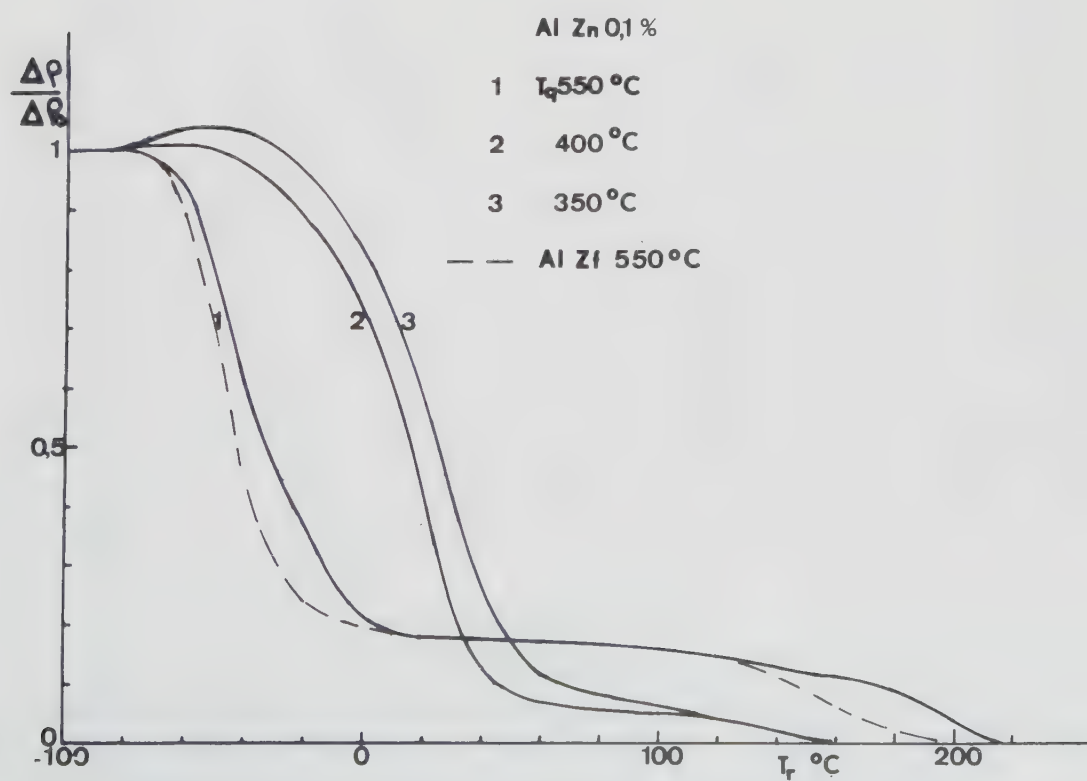
L'observation des lames minces nous fournit les données suivantes (tableau V2) :

- dans l'alliage à 0,045 %, la concentration de lacunes C_L éliminées est pratiquement la même à 20° C que dans l'aluminium pur ; de plus, la valeur de C_L ne change pas entre 20 et 100° C. On confirme que le stade compris entre 60 et 100° C est dû à l'évolution de la distribution des atomes d'argent.
- dans l'alliage à 0,50 % d'argent, la valeur C_L à 20° C ($4,6 \cdot 10^{-5}$) nous montre que cet élément ne retarde pas très nettement l'annihilation des lacunes.

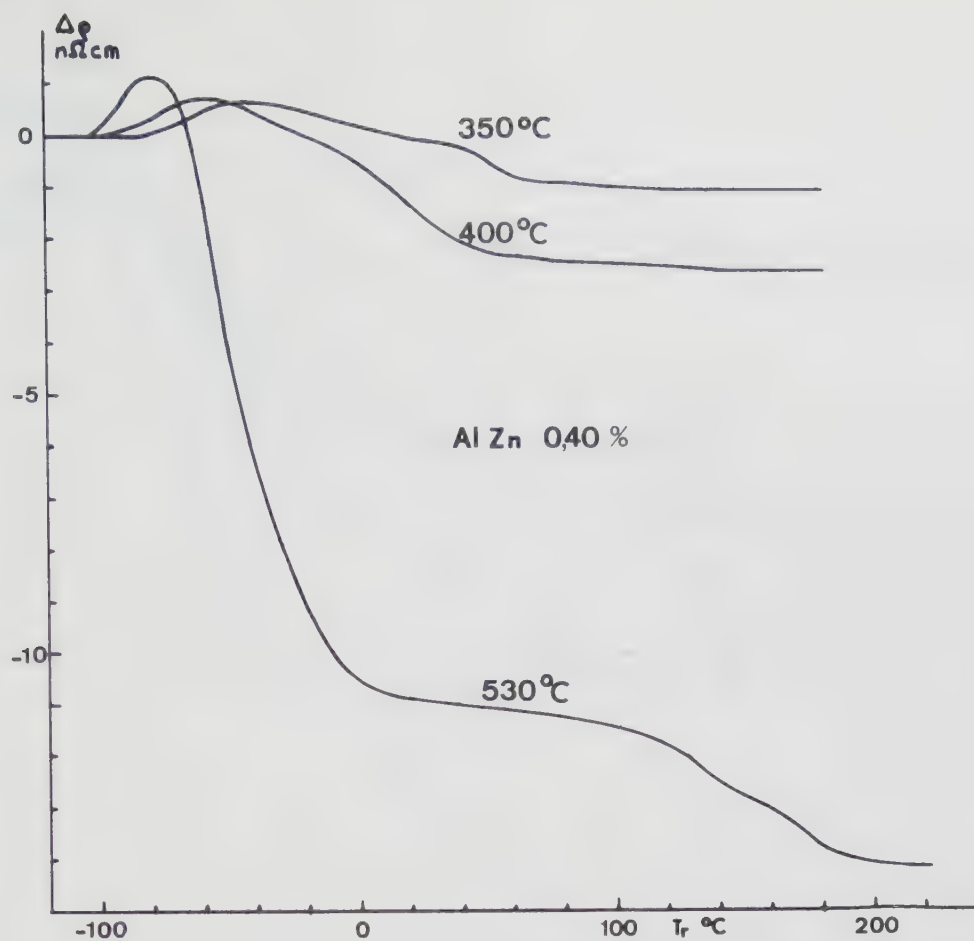
.../...



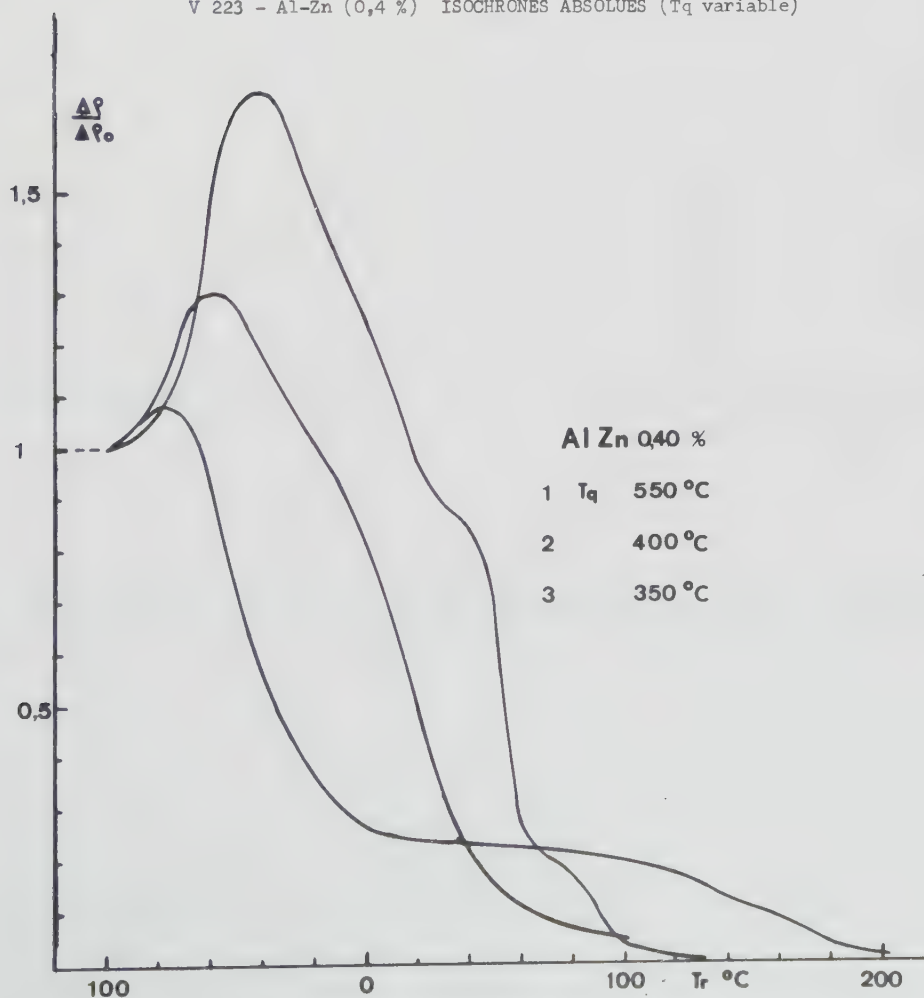
V 221 - Al-Zn (0,10 à 1 %) ISOCHRONES ABSOLUES ($T_q = 550^\circ \text{C}$)



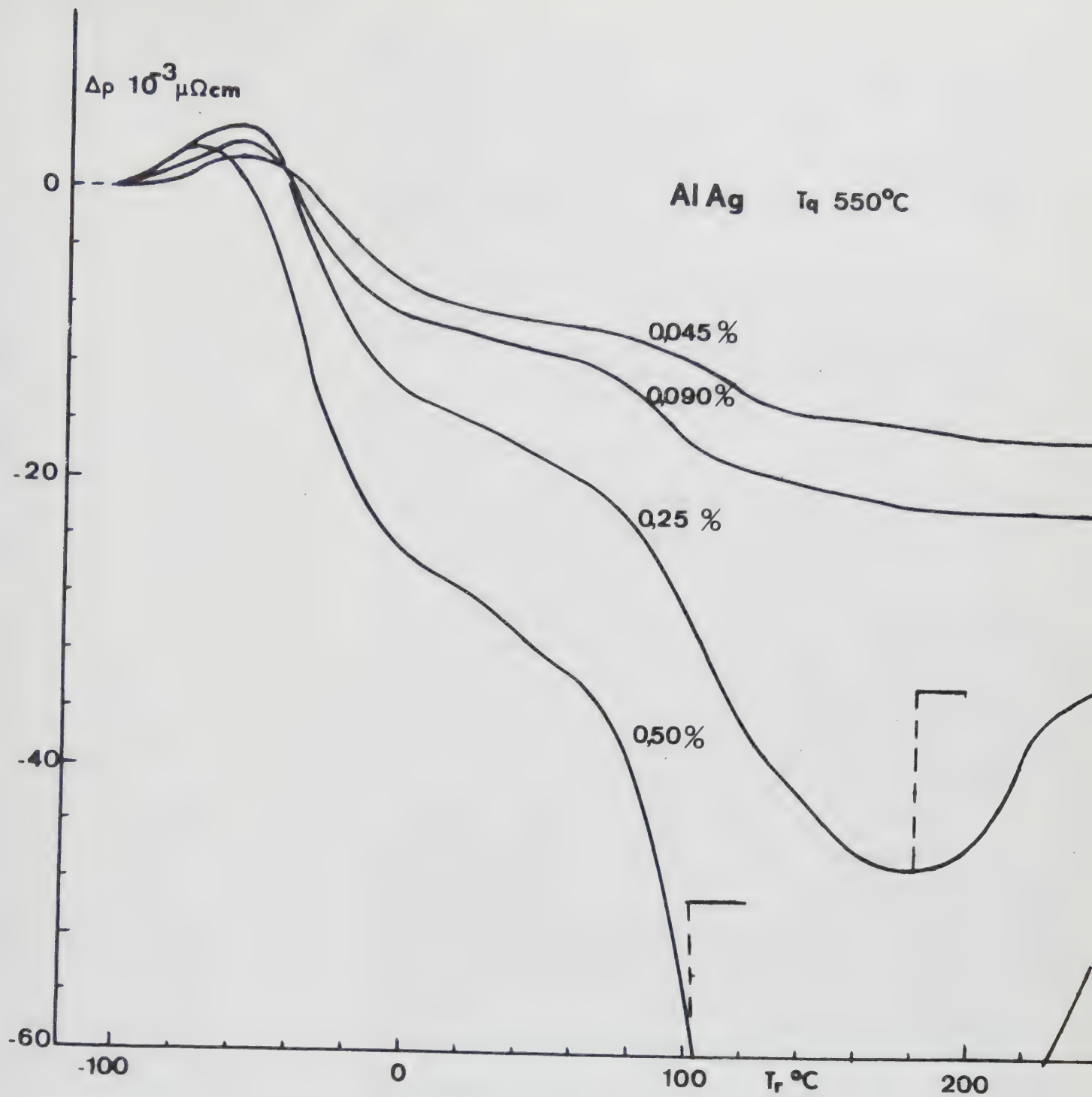
V 222 - Al-Zn (0,1 %) ISOCHRONES RELATIVES (T_q variable)



V 223 - Al-Zn (0,4 %) ISOCHRONES ABSOLUES (T_q variable)



V 224 - Al-Zn (0,4 %) ISOCHRONES RELATIVES (T_q variable)



V 231 - Al-Ag (0,045 à 0,5 %) ISOCHRONES ABSOLUES ($T_q = 550^\circ\text{C}$)

Nous avons représenté sur les figures V232 et V233 les courbes isochrones de l'alliage le plus dilué (0,045 %) en fonction de la température de trempe (350 à 540° C). L'augmentation de résistivité qui reste à peu près constante représente environ deux fois la résistivité des lacunes pour $T_q = 350^\circ \text{C}$. Ainsi, les courbes isochrones ne permettent pas de situer les températures d'élimination des lacunes en fonction de T_q .

En conclusion, il est vraisemblable que l'interaction entre lacunes et atomes d'argent est faible. Mais la formation de petits amas d'atomes d'argent a des effets sur la résistivité même à des teneurs très faibles et l'on obtient peu d'informations sur le comportement des lacunes par les mesures de résistivité.

2.4 Alliage aluminium-indium

Nous avons observé un seul alliage contenant 0,01 % d'indium, en raison de la faible solubilité de cet élément dans l'aluminium ; elle est au maximum de 0,04 % à 637° C et diminue rapidement avec la température.

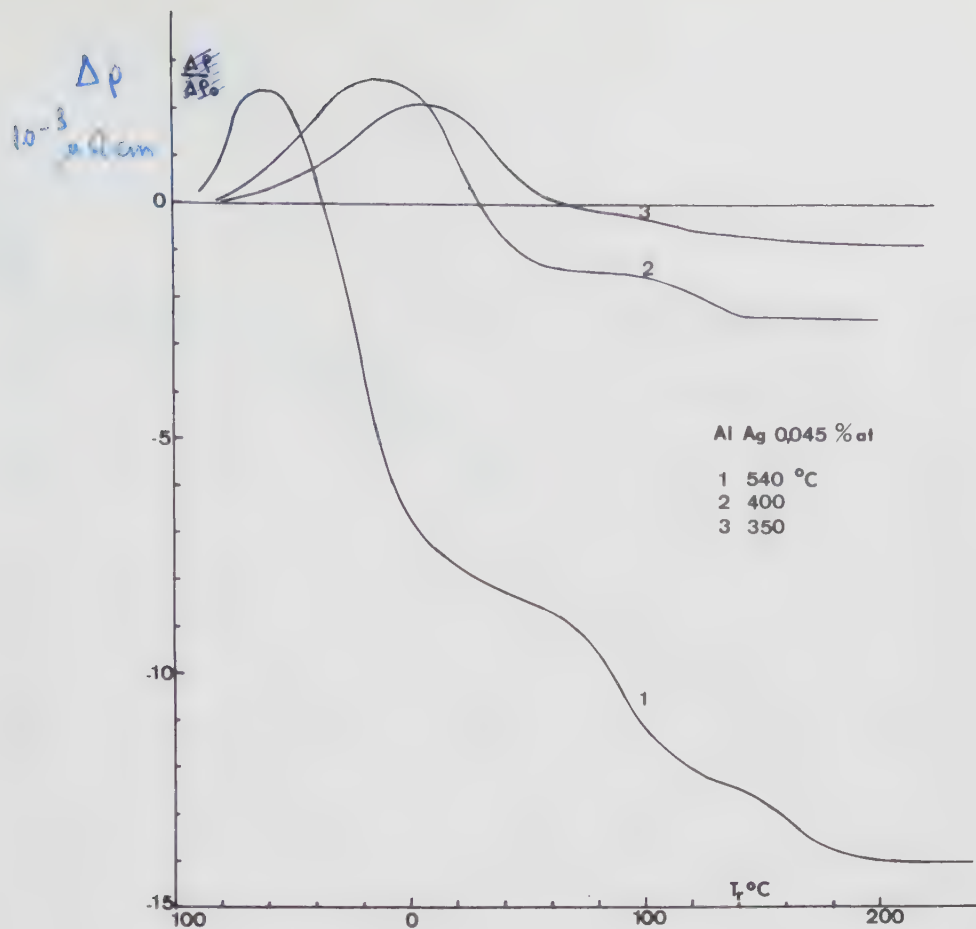
Les courbes isochrones de résistivité après trempe depuis 550 et 350° C sont tracées sur la figure V241. La résistivité de l'indium en solution représente seulement 6 % de la résistivité des lacunes trempées depuis 550° C ; par conséquent, les stades de l'isochrone représentent alors bien l'élimination des lacunes. La résistivité $\Delta \rho_0$ qui se restaure, n'est pas différente de celle mesurée dans l'aluminium pur ; ce résultat n'est pas incompatible avec une énergie de liaison lacune-atome d'indium relativement élevée compte tenu de la faible teneur de l'alliage.

L'observation des lames minces après trempe depuis 550° C (tableau V 2) montre que très peu de lacunes sont éliminées à 20° C et qu'elles ne contribuent à la formation des boucles qu'à des températures plus élevées. La faible amplitude des stades de l'isochrone situés avant 20° C est en accord avec le résultat obtenu en microscopie ; et les stades situés au-dessus de + 40° C, qui n'ont pas de contrepartie dans l'aluminium pur, peuvent être attribués à la libération progressive des lacunes associées aux atomes de soluté.

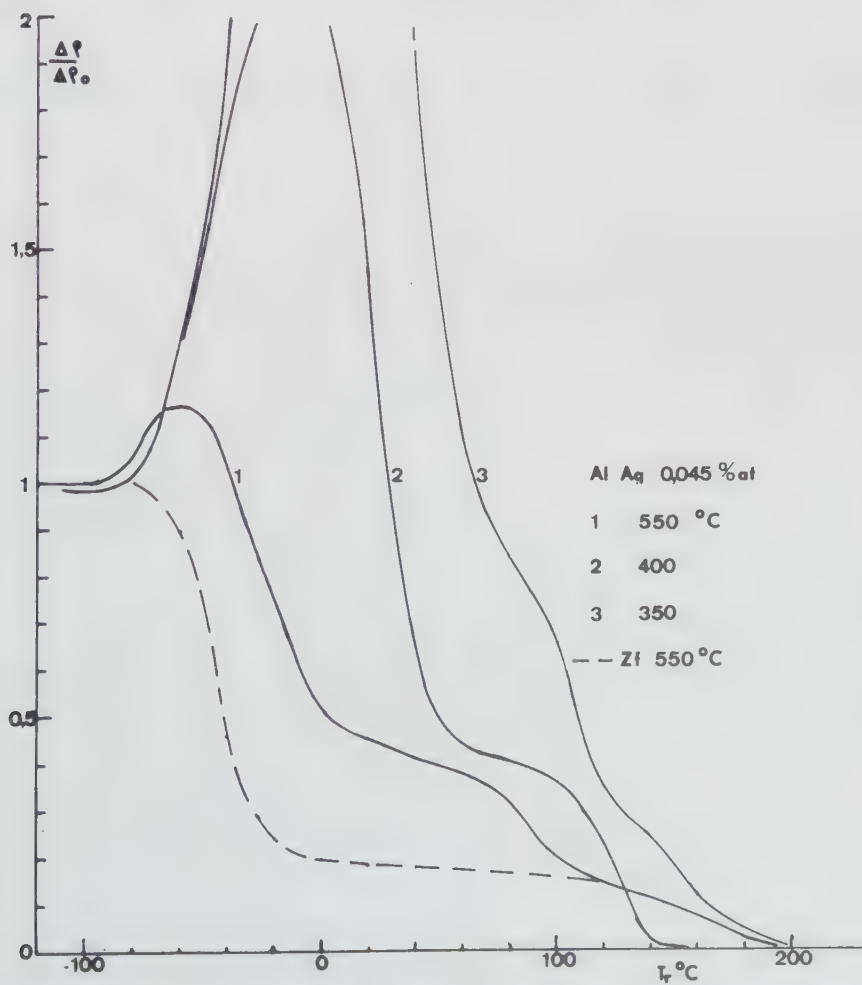
Les courbes isochrones relatives correspondant à des trempes depuis 350° C et 550° C diffèrent peu. Etant donné leur complexité, nous ne pousserons pas davantage leur analyse mais nous retiendrons les faits suivants :

- en présence d'indium, une proportion très élevée des lacunes est maintenue en sursaturation à 20° C et elles ne se libèrent que très progressivement en fonction de la température.
- le piégeage se fait vraisemblablement par interaction entre les atomes d'indium et les lacunes, chaque atome d'indium pouvant s'associer à une ou, peut-être, plusieurs lacunes.

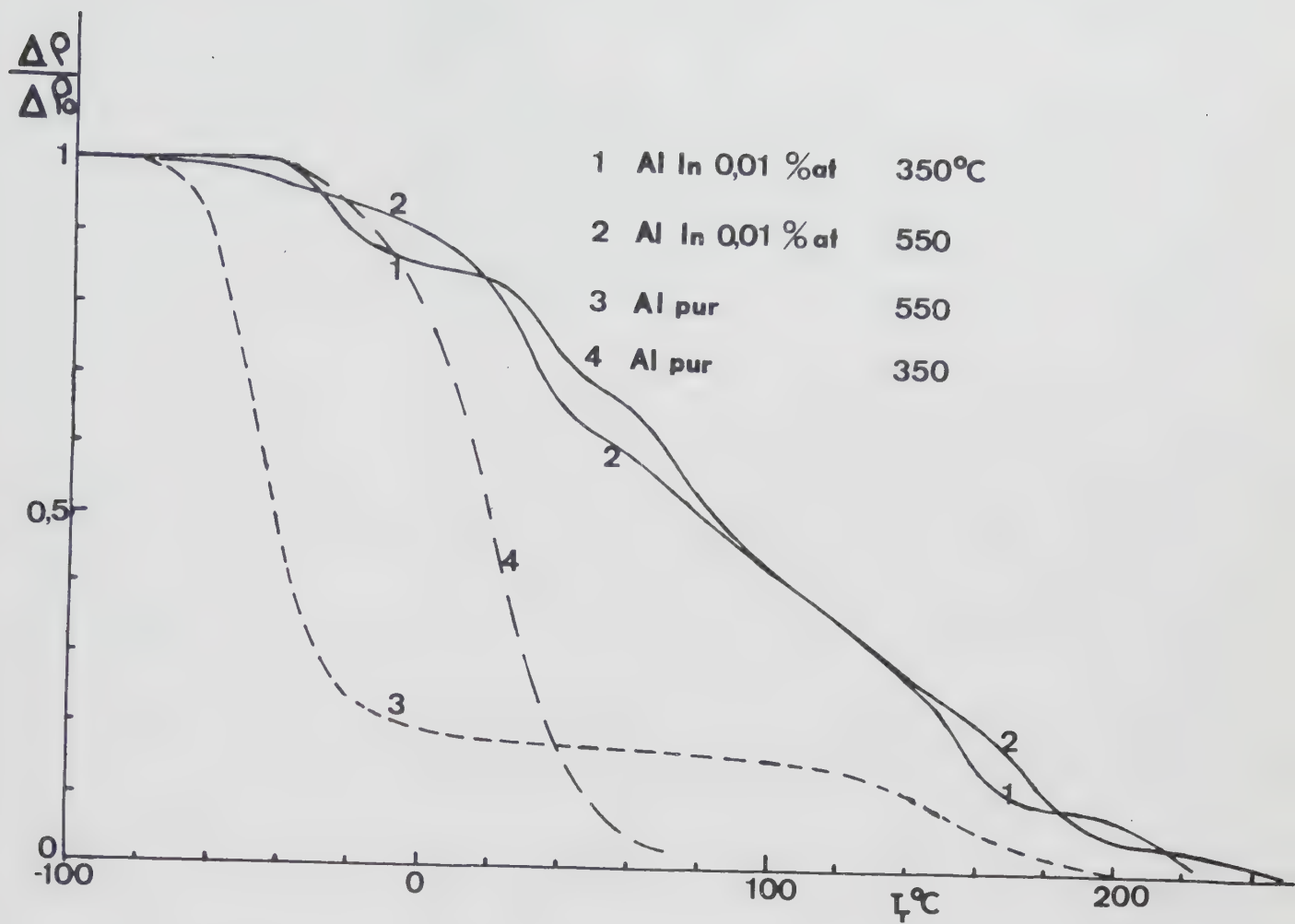
.../...



V 232 - Al-Ag (0,045 %) ISOCHRONES ABSOLUES (T_q variable)



V 233 - Al-Ag (0,045 %) ISOCHRONES RELATIVES (T_q variable)



V 241 - Al-In (0,010 %) ISOCHRONES RELATIVES

2.5 Alliages aluminium-germanium

Les courbes isochrones sont tracées en valeurs relatives sur la figure V251 après trempe de 550° C pour des teneurs en germanium variant de 0,010 à 0,10 %. La résistivité des lacunes est très voisine de celle qu'on mesure dans l'aluminium pur.

Il suffit de 0,01 % de germanium pour changer fortement la restauration de la résistivité des lacunes : le stade Q_{1A} est remplacé par un stade complexe qui recouvre les stades Q_{1A} et Q_{1B} et l'on note entre 50 et 100° C, un stade supplémentaire que nous retrouverons dans les alliages AlMg et AlSi et que nous appellerons Q_S, puis le stade Q₂. A teneur de germanium croissante, la somme des stades Q_{1A} et Q_{1B} diminue ; le stade Q_S augmente et s'étale vers des températures plus élevées.

A 20° C, la densité de boucles est extrêmement faible dans un alliage à 0,05 % trempé de 550° C (figure V252) ; la concentration de lacunes éliminées est alors très petite. Par contre à 100° C, après le stade Q_S, on observe une densité importante de boucles (figure V253) ; la concentration de lacunes qui ont formé ces boucles ($1,9 \cdot 10^{-5}$) est néanmoins plus faible que dans le métal pur à la même température. Ces observations montrent qu'une proportion importante des lacunes n'est pas éliminée à 20° C, ce qui est en accord avec les courbes isochrones de résistivité.

La forme des isochrones est similaire après trempe depuis une température plus basse (350° C), comme on l'observe sur la figure V254. Le retard dans l'élimination des lacunes existe donc quand leurs concentrations initiales sont très différentes : $1 \cdot 10^{-5}$ à $1,5 \cdot 10^{-4}$.

Dans un alliage AlGe à 1,80 % trempé de 450° C (l'alliage commence à fondre vers 500° C), on voit sur la figure V255 que le stade Q_{1A} disparaît et que la résistivité augmente faiblement de - 60 à - 20° C. On note ensuite deux stades analogues à Q_{1B} et Q_S, puis une chute abrupte de la résistivité à partir de 120° C qui est due à la précipitation du germanium. L'augmentation de résistivité ne vaut que $3 \cdot 10^{-4}$ de la résistivité totale de l'alliage et pourrait être due à un effet parasite ; mais on peut aussi la rapprocher de celle que nous allons décrire pour l'alliage AlSi à 1,3 % (paragraphe 2.6), attribuée à la formation d'amas d'atomes de soluté.

En conclusion, le germanium en faible teneur (0,05 %) retarde nettement l'élimination des lacunes trempées, sans doute par piégeage des lacunes par les atomes de germanium. On observe un nouveau stade d'élimination des lacunes Q_S que l'on retrouvera dans les alliages AlSi et AlMg.

La formation de petits amas d'atomes de germanium aux basses températures n'est pas exclue dans les alliages concentrés ; leur effet sur la résistivité serait faible.

.../...

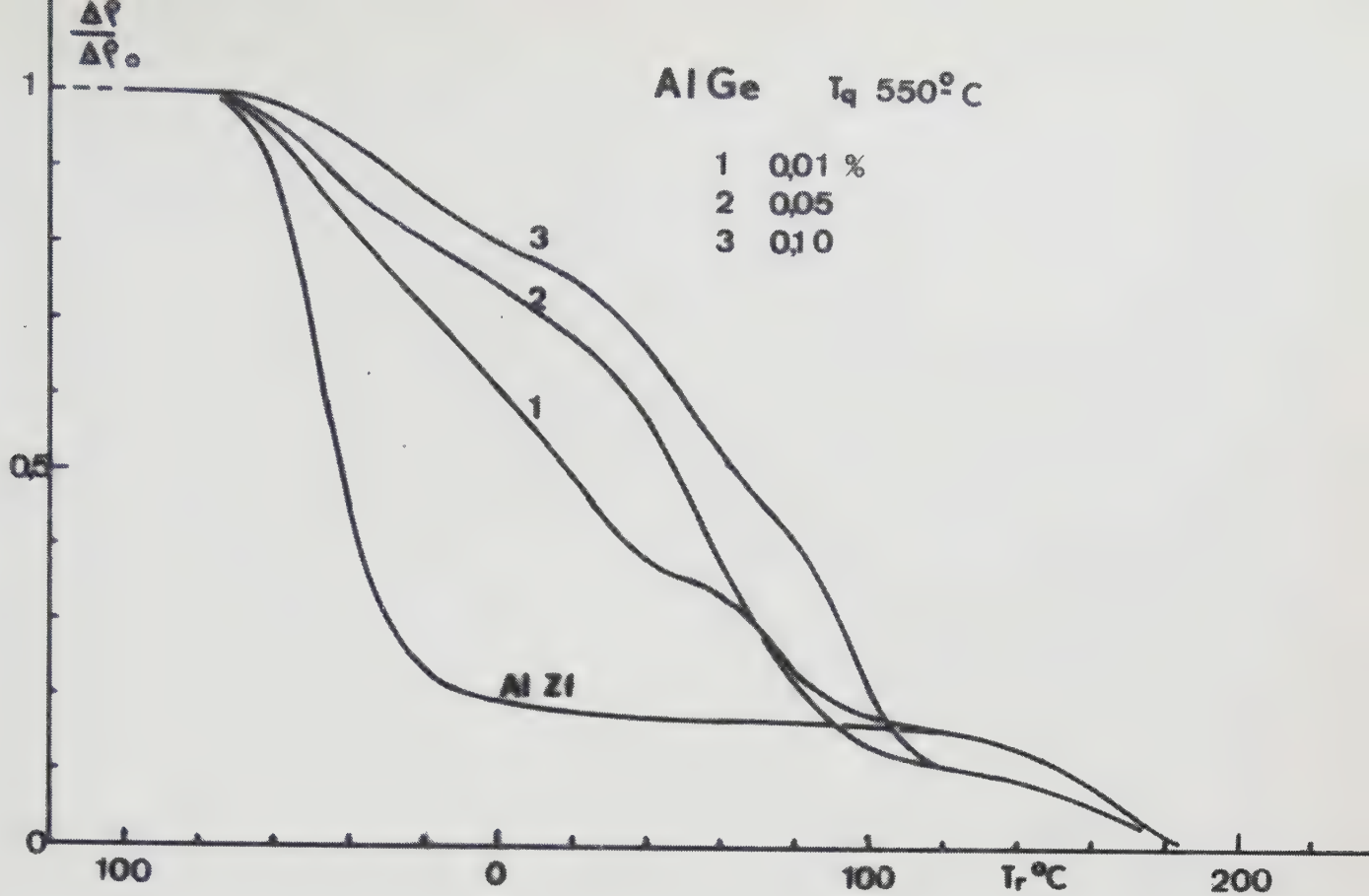
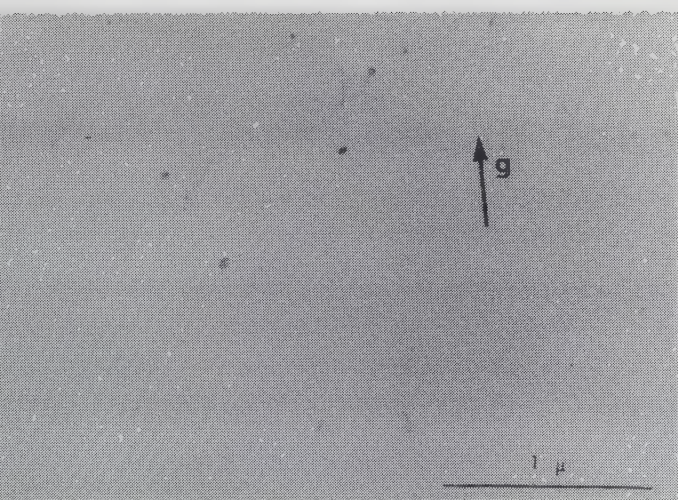


Figure V 251

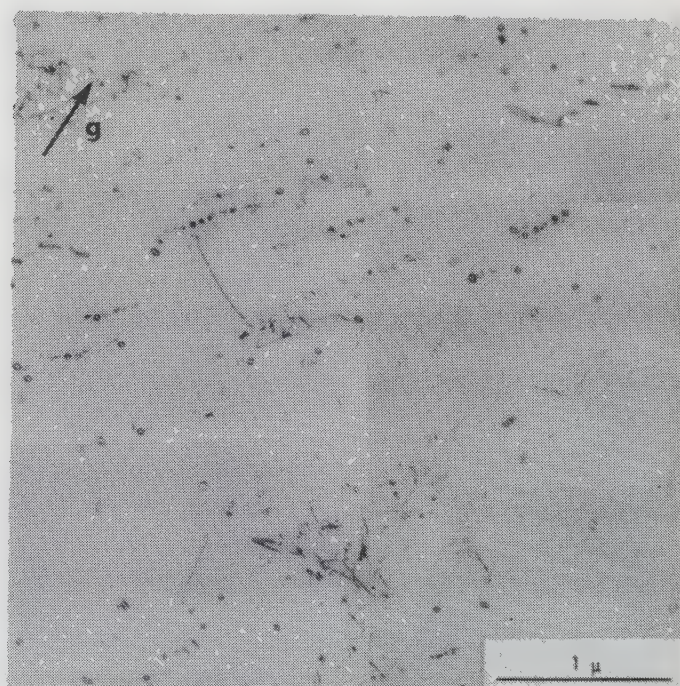
AlGe (0,01 à 0,1 %)
Isochrones relatives ($T_q = 550^\circ \text{C}$)



Micrographie V 252

AlGe à 0,05 %

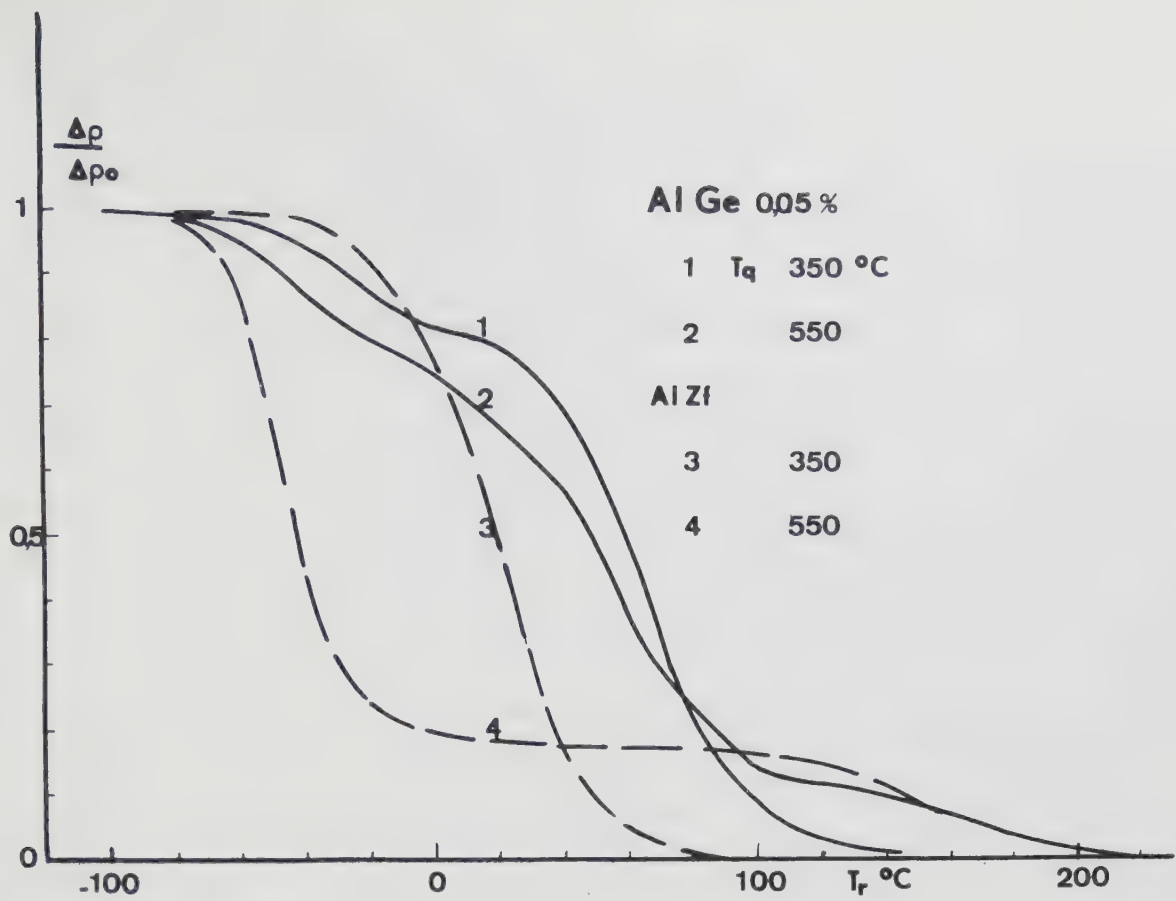
Isochrone $T_q = 550^\circ \text{C}$ $Tr = 20^\circ \text{C}$
 $g = 200$



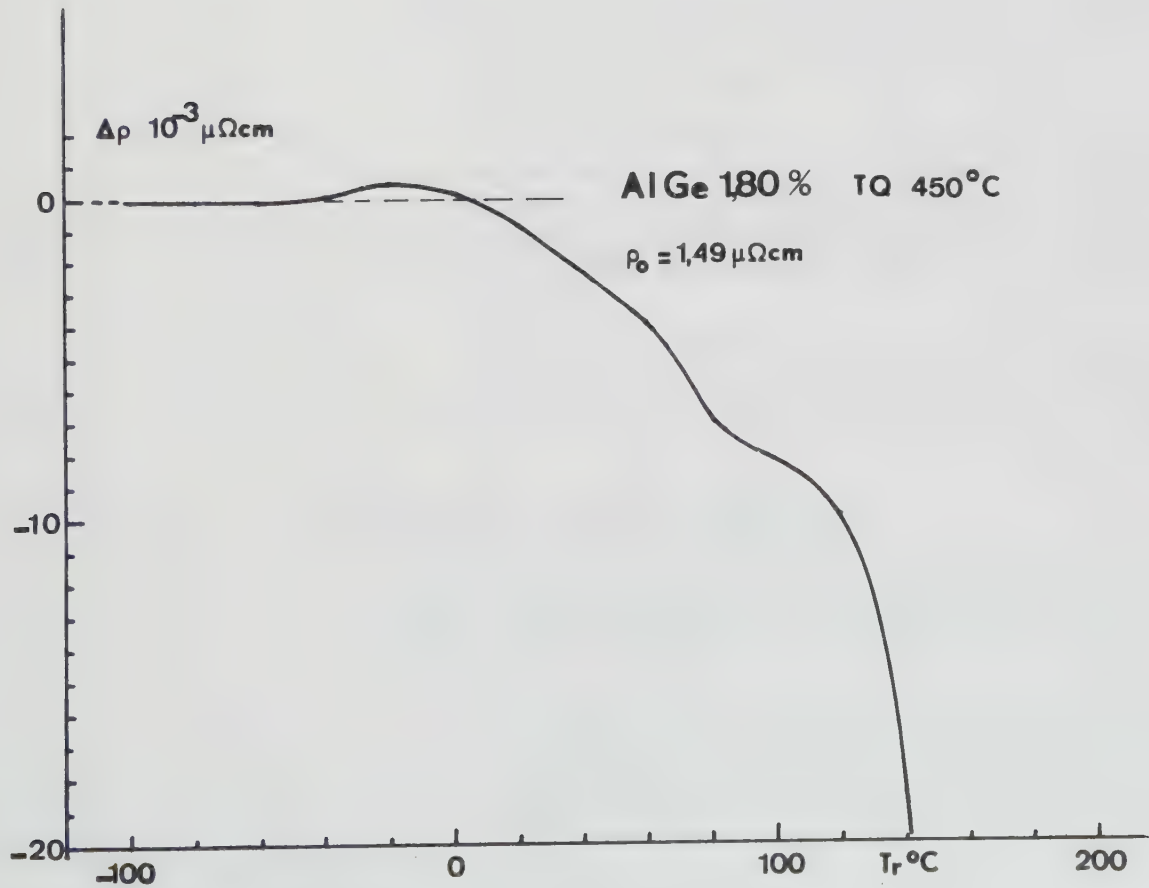
Micrographie V 253

AlGe à 0,05 %

Isochrone $T_q = 550^\circ \text{C}$ $Tr = 100^\circ \text{C}$
 $g = 00\bar{2}$



V 254 - Al-Ge (0,05 %) ISOCHRONES RELATIVES ($T_q = 350$ et 550°C)



V 255 - Al-Ge (1,80 %) ISOCHRONES ABSOLUES ($T_q = 450^\circ \text{C}$)

2.6 Alliages aluminium-silicium

Nous avons représenté les courbes isochrones après trempe de 550° C sur la figure V261 pour les alliages très dilués (0,01 et 0,05 %) : le stade Q_{1A} persiste mais diminue à teneur de silicium croissante ; une partie de la restauration est reportée sur le stade Q_{1B} et sur un stade supplémentaire Q_S compris entre + 60 et + 100° C.

Dans les alliages les plus concentrés, contenant 0,5 et 1,3 % de silicium, la résistivité décroît rapidement à partir de 120° C (figure V262) ; le silicium précipite et ne contribue pratiquement plus à la résistivité. Sur la courbe de l'alliage à 1,3 %, les stades Q_{1A} et Q_{1B} ont disparu et la résistivité augmente au contraire jusqu'à 20° C ; cette augmentation est à rapprocher de celle des alliages AlCu, AlZn et AlAg où on l'attribue à la formation de petits amas d'atomes de soluté ; elle est faible, même par rapport à la résistivité des lacunes.

Jusqu'à une teneur de 0,5 % de silicium, la densité de boucles et la concentration de lacunes CL agglomérées à 20° C sont du même ordre que dans l'aluminium pur (tableau V2). Cependant, d'après les mesures faites à 100° C, il n'est pas impossible que des lacunes soient libérées entre 20 et 100° C. En présence de 1,3 % de silicium, la formation des boucles est faible à 20° C (micrographie V 263)

Quand on diminue la température de trempe d'un alliage à 0,05 % de silicium, le stade Q_{1A} diminue (figure V 264) et l'élimination se reporte comme dans l'aluminium pur sur le stade Q_{1B}. Le stade supplémentaire est toujours observé.

L'effet du silicium peut se résumer ainsi :

Aux faibles teneurs, il tend surtout à reporter l'élimination des lacunes aux températures où migrent les monolacunes ; ceci peut s'expliquer comme pour l'indium et le germanium par un piégeage des lacunes par les atomes de soluté, celui-ci étant toutefois moins efficace.

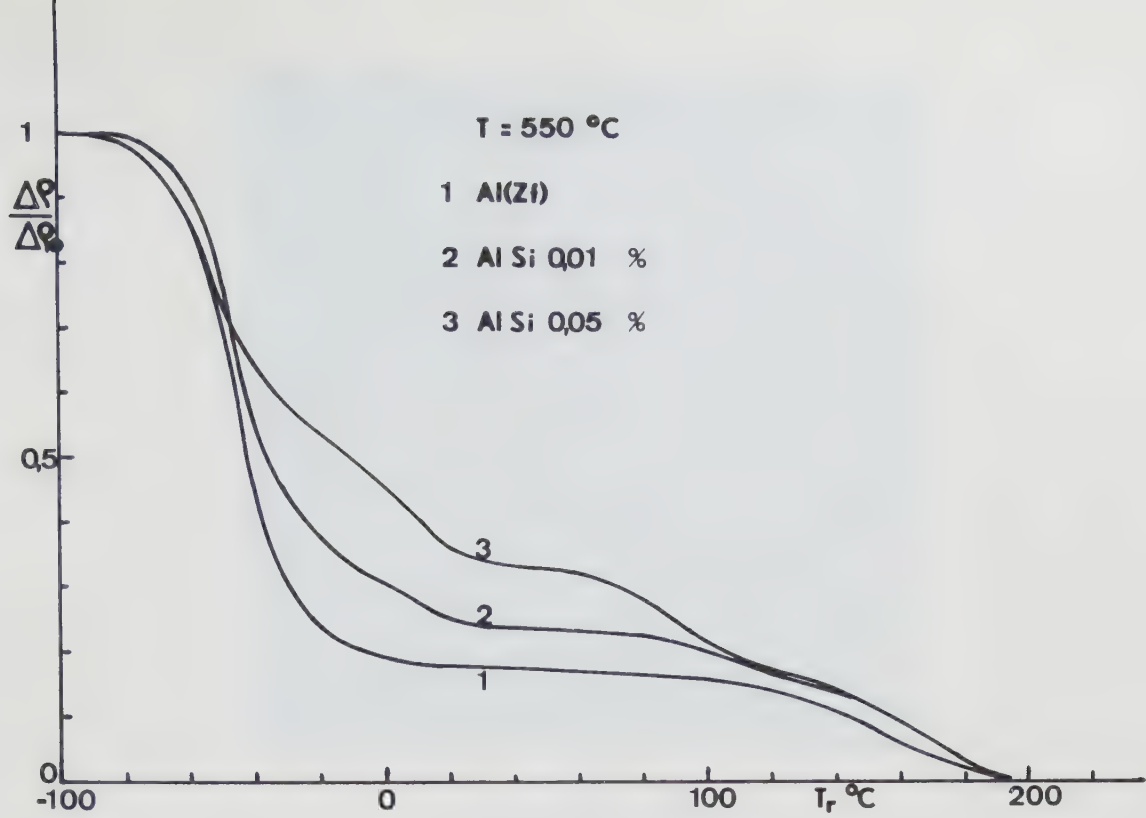
Quand la concentration du silicium augmente, on note successivement le développement du stade Q_S et l'apparition d'un maximum de résistivité (AlSi à 1,3 %) qui indiquerait l'existence de petits amas de silicium.

2.7 Alliages aluminium-magnésium

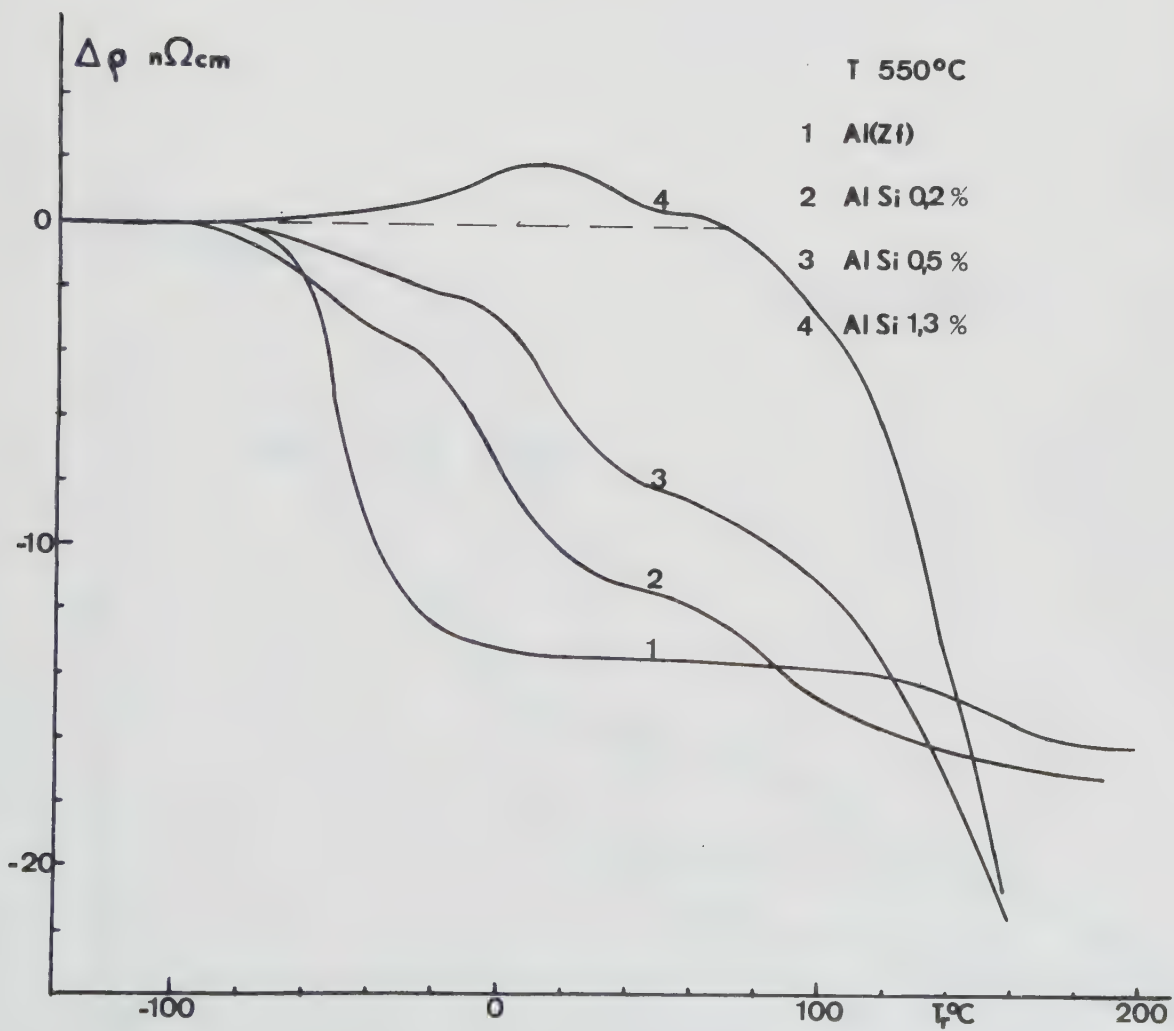
Les courbes isochrones de résistivité après trempe de 550° C sont regroupées sur la figure V271 pour des concentrations de magnésium allant de 0,01 à 2 % :

- le stade Q_{1A} est presque supprimé par 0,01 % de magnésium et la diminution de résistivité du stade Q₁ est reportée sur le stade Q_{1B}. Le stade supplémentaire Q_S est déjà très développé pour 0,05 % de magnésium.

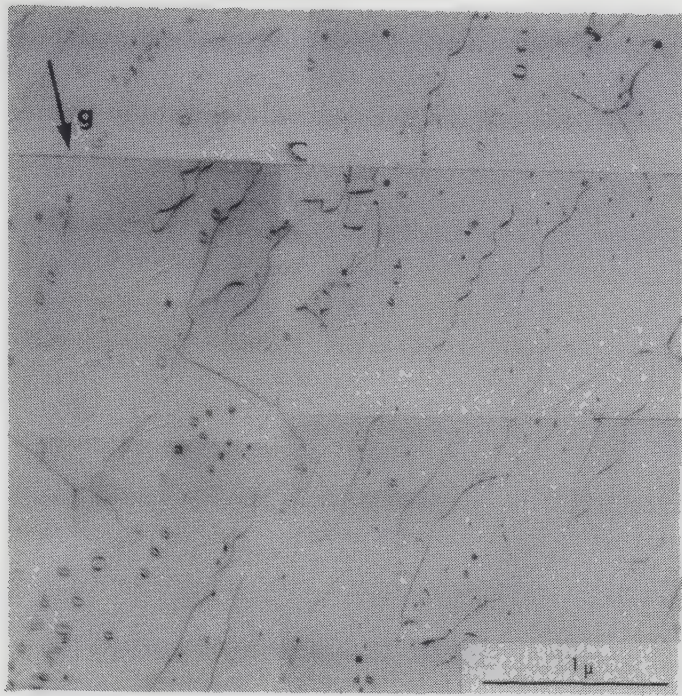
.../...



V 261 - Al-Si (0,01 à 0,1 %) ISOCHRONES RELATIVES ($T_q' = 550^{\circ}\text{C}$)



V 262 - Al-Si (0,2 à 1,3 %) ISOCHRONES ABSOLUES ($T_q = 550^{\circ}\text{C}$)



Micrographie V 263

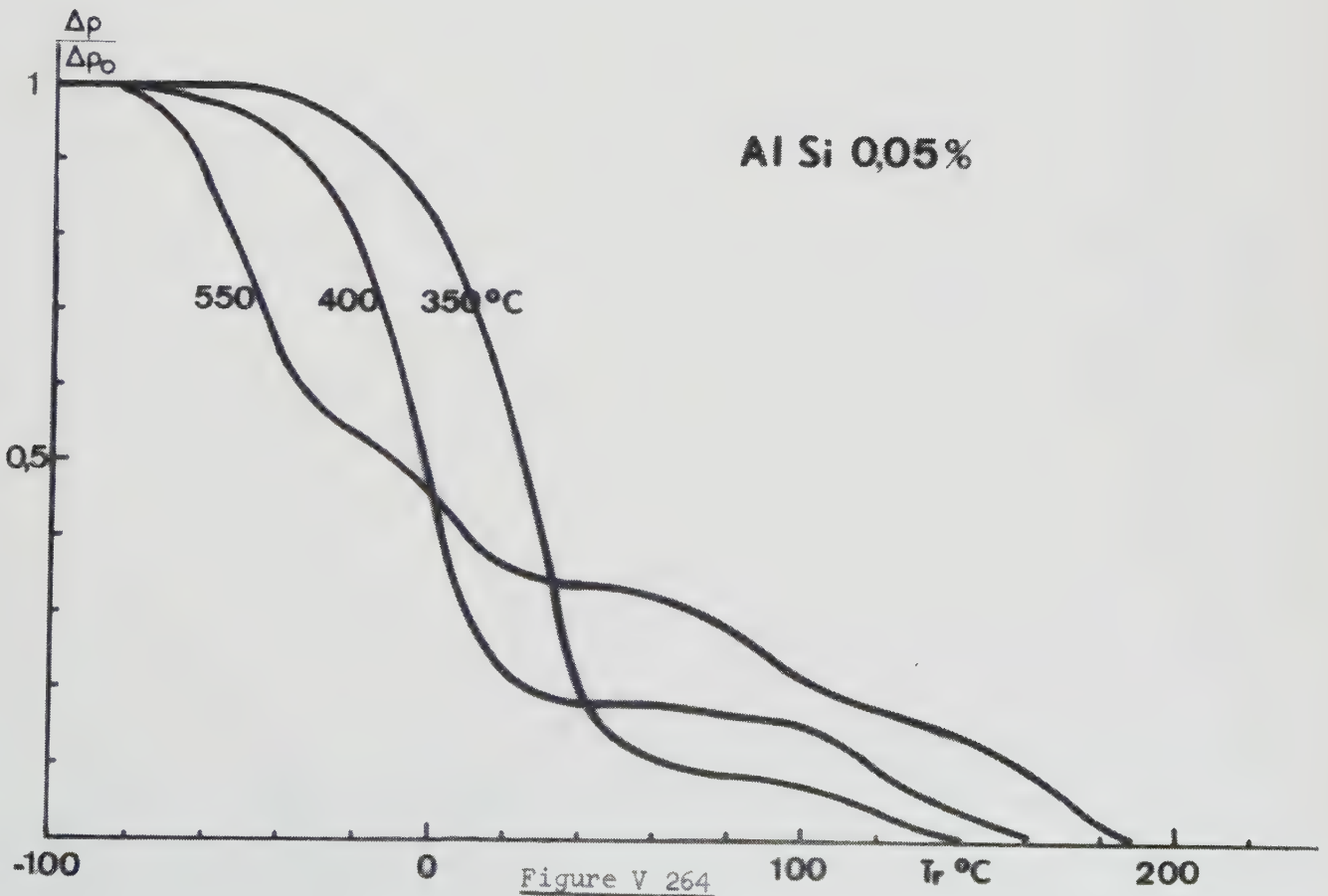
AlSi à 1,3 %

Isochrone

$T_q = 550^{\circ} \text{C}$

$T_r = 20^{\circ} \text{C}$

$\bar{\gamma} = 002$



AlSi à 0,05 %

Isochrones relatives (T_q variable)

- quand on augmente la teneur du magnésium, le stade Q_{1B} diminue et disparaît pour 0,40 % de magnésium ; la restauration de la résistivité est alors reportée complètement sur le stade Q_S , au-delà de + 60° C.
- à partir de 1 % de magnésium, la résistivité croît de - 60 à - 25° C, puis décroît d'une quantité voisine entre - 25 et + 40° C ; la restauration de la résistivité a lieu pendant le stade Q_S .

A teneur de magnésium croissante, la concentration de lacunes C_L éliminées dans les boucles diminue à 20° C (tableau V2) ; elle est déjà très faible dans un alliage à 0,1 % : $4 \cdot 10^{-6}$ contre $5,4 \cdot 10^{-5}$ dans le métal pur. Pour 1 % de magnésium, les boucles sont très peu nombreuses à 20° C (figure V272). La valeur de C_L augmente dans chaque alliage entre 20 et 100° C. Le magnésium ralentit donc l'élimination des lacunes et la reporte pendant le stade Q_S des courbes isochrones.

Le magnésium diminue beaucoup la densité des boucles qui sont environ trente fois moins nombreuses pour 0,05 % de magnésium que dans le métal pur (figure V273) ; leur diamètre est, en général, plus grand surtout à 100° C : environ 1 000 Å contre 300 Å dans l'aluminium. On attribue ces différences à une diminution de la concentration des lacunes libres en présence du soluté qui agit sur la nucléation.

Les boucles appartiennent à deux catégories : boucles hexagonales imparfaites de Frank de plan $\{111\}$ et boucles parfaites en forme de losanges de plan voisin de $\{120\}$; ces dernières résultent des boucles de Frank par l'effacement du défaut d'empilement et la rotation du plan de la boucle due à une combinaison de montée et de glissement (Guyot, Fremiot, Wintenberger 1970).

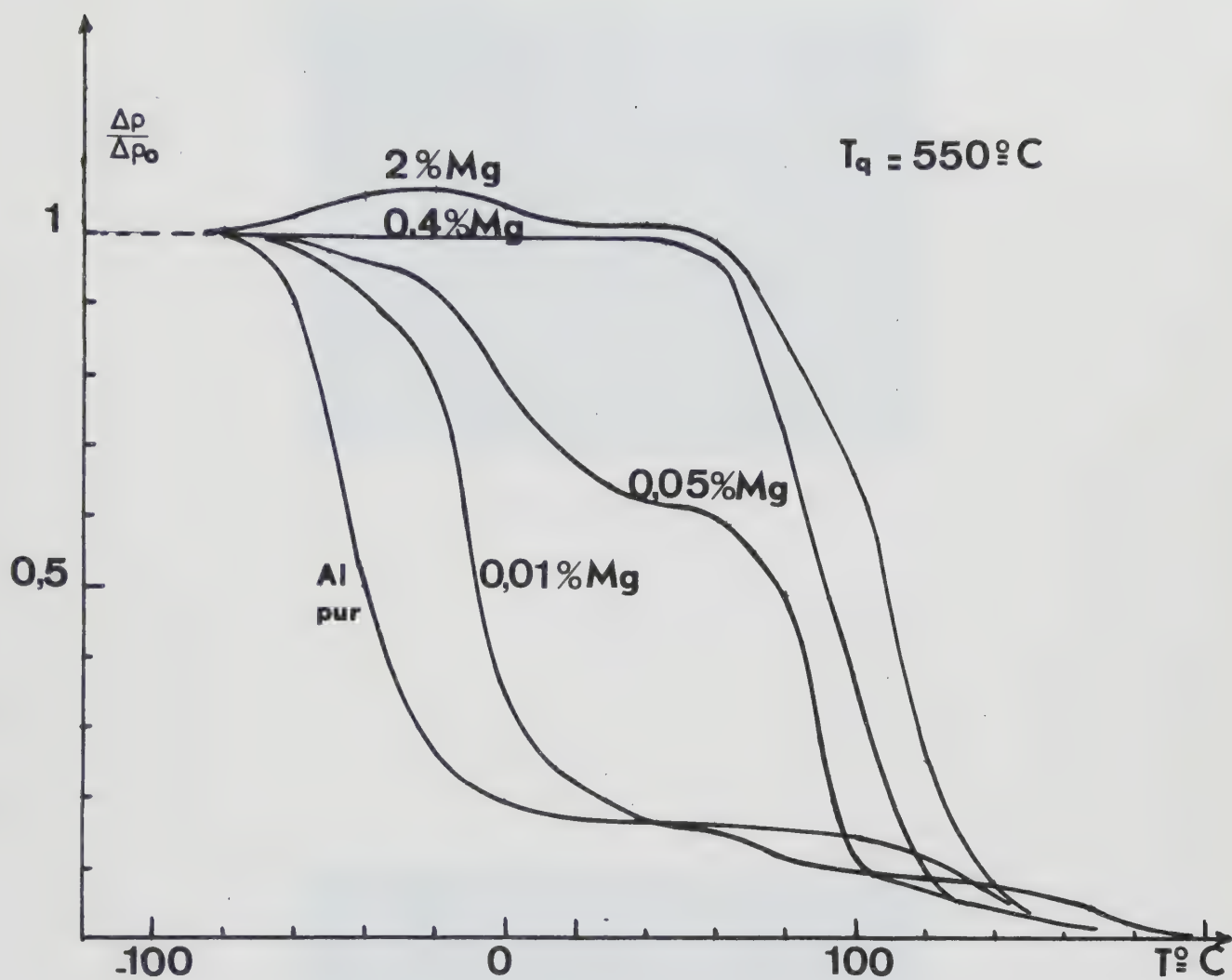
Dans l'alliage à 0,05 % de magnésium, le stade supplémentaire Q_S diminue à températures de trempe décroissantes (figure V 274). On ne l'observe plus après trempe de 350° C ; la restauration se produit alors pendant le stade Q_{1B} , comme dans le métal pur. Ce résultat sera interprété dans la discussion.

En conclusion :

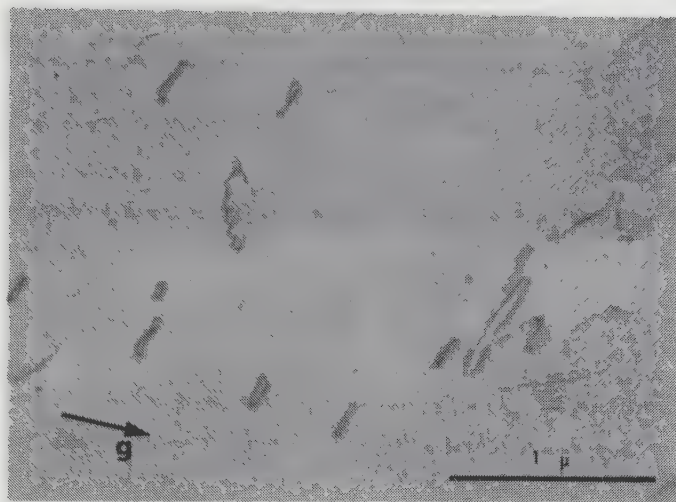
A de très faibles teneurs, le magnésium reporte l'élimination des lacunes aux températures où migrent les monolacunes.

Quand la concentration de magnésium augmente, le stade supplémentaire Q_S se développe rapidement, puis il apparaît un maximum de résistivité que nous attribuons à la formation de petits amas d'atomes.

.../...



V 271 - Al-Mg (0,01 à 2 %) ISOCHRONES RELATIVES ($T_q = 550^\circ\text{C}$)

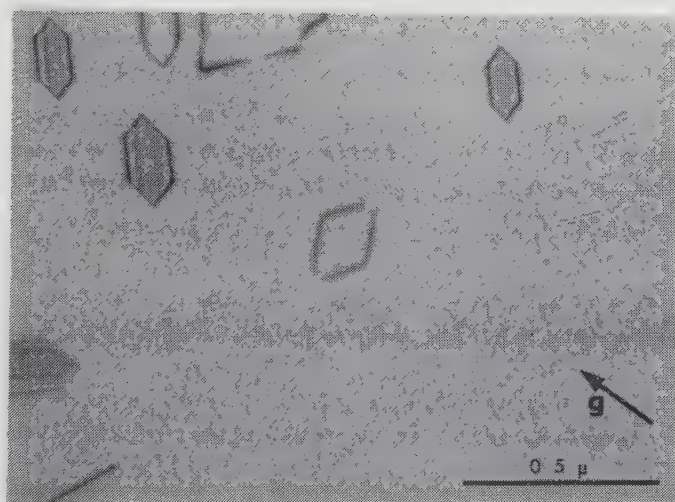


Micrographie V 272

AlMg à 1 %

Isochrone $T_q = 550^\circ \text{ C}$ $Tr = + 20^\circ \text{ C}$

$\vec{g} = 200$

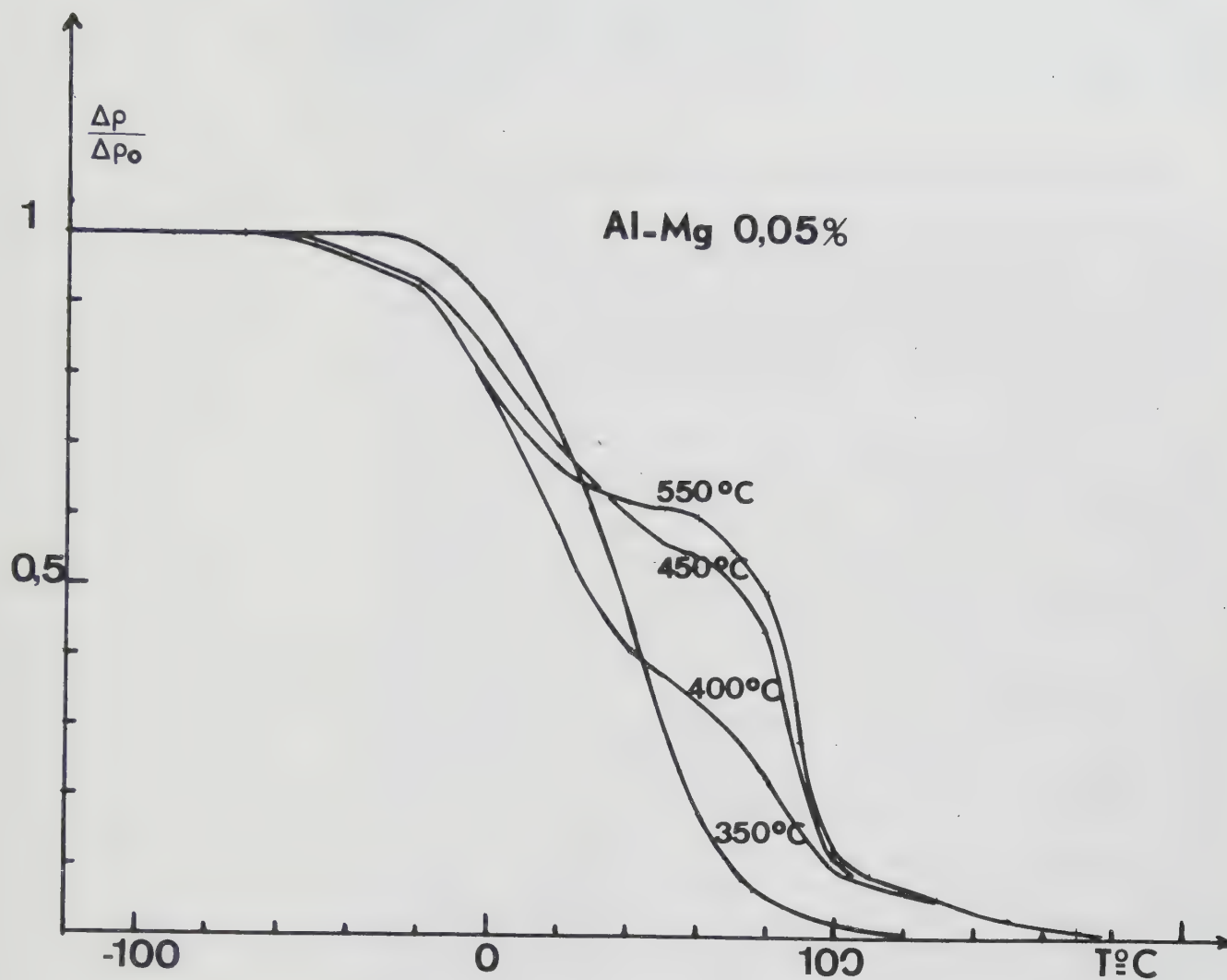


Micrographie V 273

AlMg à 0,05 %

Isochrone $T_q = 550^\circ \text{ C}$ $Tr = 100^\circ \text{ C}$

$g = 200$



V 274 - Al-Mg (0,05 %) ISOCHRONES RELATIVES (T_q variable)

V. 3 - DISCUSSION DE L'ELIMINATION DES LACUNES DANS LES ALLIAGES

Nous discuterons brièvement les données du comptage des lacunes éliminées par l'observation des boucles de dislocation. Nous interpréterons ensuite les maximums de résistivité observés pendant les revenus, ceux-ci étant considérés comme un phénomène parasite quand on s'intéresse à l'élimination des lacunes. Enfin, nous discuterons l'origine du piégeage des lacunes dans les alliages.

3.1 Formation des boucles de dislocation dans les alliages

Les observations en microscopie électronique ont été faites à 20° C et 100° C. La détermination de la concentration de lacunes C_L nécessaire pour former ces boucles est assez imprécise et elle indique surtout l'ordre de grandeur de la fraction de lacunes éliminées par rapport à l'aluminium pur. Il faut néanmoins souligner que nos mesures ont une bonne reproductibilité.

Pour des alliages relativement concentrés, 1 % de cuivre, 0,4 % de zinc, 0,50 % d'argent et 0,50 % de silicium, nous avons montré que le piégeage des lacunes par ces éléments est relativement faible à 20° C. Par contre, nous avons mis en évidence un piégeage important dans les alliages Al-In à 0,01 %, Al-Ge à 0,05 % et Al-Mg à 0,05 %, de même que lorsque la concentration en silicium atteint 1,3 %. Cet effet est confirmé par l'augmentation de C_L entre 20 et 100° C.

En conclusion, il faut souligner que les phénomènes de piégeage des lacunes qui se manifestent à des teneurs de 10^{-4} d'indium, de germanium et de magnésium, n'existent pas à des teneurs 10 à 100 fois plus grandes de cuivre, zinc et argent. Pour le silicium, le piégeage augmente sensiblement entre 0,5 % et 1,3 %.

Nos essais confirment ou précisent certains résultats déjà publiés. Par cette méthode, Westmacott, Barnes, Hull et Smallman (1961) ont montré que, par ordre d'efficacité croissante, les solutés Zn-Cu-Ag-Mg-Si peuvent piéger les lacunes dans l'aluminium et modifier la taille des boucles ainsi que la concentration de lacunes qu'elles contiennent ; ces auteurs n'agissaient que sur la température du bain de trempe et opéraient sur des alliages relativement concentrés. Plus récemment, les observations ont été faites à la suite de revenus contrôlés : le piégeage des lacunes a ainsi été observé par Takamura, Okazaki et Greenfield (1963) dans un alliage Al-Mg à 0,5 %, par Duckworth, Ramachandran et Burke (1968) et Plumbridge (1969) pour des alliages contenant 0,006 à 0,037 % d'indium et par Ceresara et Fiorini dans un alliage à 0,18 % de germanium.

3.2 Formation des amas d'atomes de solutés dans les alliages dilués

3.2.1 Mise en évidence des petits amas d'atomes de solutés

Le début de l'agglomération du soluté s'accompagne d'une augmentation de résistivité importante des alliages concentrés Al-Cu, Al-Zn et Al-Ag. Des accroissements de résistivité analogues ont été observés par Federighi (1965) ; dans les alliages dilués, ils sont attribués à la formation de petits amas d'atomes de solutés. Nous avons montré l'importance de ce phénomène

.../...

dans les alliages très dilués (Al-Cu, Al-Zn et Al-Ag), en particulier grâce aux mesures après trempe depuis les basses températures.

On a peu d'informations sur la taille des amas qui donnent le maximum de résistivité et sur la fraction de soluté qui participe aux amas. Etant donné la concentration des alliages (environ 10^{-3}), on peut seulement dire que les amas sont sans doute constitués de quelques atomes de solutés. Nous

indiquons l'augmentation relative $\frac{\Delta(\rho_{ICI})}{\rho_{ICI}}$ de la résistivité

du soluté par rapport à la valeur de la solution solide (tableau V 3211) pour différentes conditions de trempe et de revenu. On voit que l'augmentation de résistivité est toujours relativement petite vis à vis de la résistivité du soluté (10 à 20 %) mais qu'elle est importante par rapport à la résistivité des lacunes.

Il reste à montrer qu'un autre phénomène n'est pas à l'origine des effets observés ; on pourrait penser que l'association des lacunes aux atomes de solutés entraîne une augmentation de la résistivité. Nous allons montrer que cette hypothèse n'explique pas les résultats.

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe V. 2, pour les basses températures de trempe (350 et 400° C), les maximums de résistivité sont du même ordre ou même plus grands que la résistivité des lacunes dans les alliages Al-Ag, Al-Cu et Al-Zn. Il faudrait donc admettre que la résistivité apparente d'une lacune associée puisse être au moins le double de celle de la lacune libre. Les résultats du chapitre III sont en désaccord avec cette éventualité.

Pour préciser ce point, nous avons mesuré la résistivité des alliages au cours de revenus isothermes à 20° C, après trempe lente depuis 210° C. Dans ces conditions, la concentration des lacunes est très faible (environ $2 \cdot 10^{-7}$) ainsi que leur résistivité ($0,02 \cdot 10^{-3} \mu \Omega \text{ cm}$). On observe sur la figure V 3212, une augmentation de résistivité qui se fait en 10 minutes environ : elle est grande ($16 \cdot 10^{-3} \mu \Omega \text{ cm}$) dans l'alliage à 0,25 % d'argent, moins importante ($0,5 \cdot 10^{-3} \mu \Omega \text{ cm}$) dans les alliages Al-Cu à 0,2 % et Al-Zn à 0,4 % et elle est encore mesurable dans un alliage Al-Mg à 0,5 % ($0,2 \cdot 10^{-3} \mu \Omega \text{ cm}$). Cet effet est donc 10 à 100 fois plus grand que la résistivité des lacunes. Dans ces expériences, on mesure donc l'évolution du soluté seul et l'on a pratiquement une preuve de son agglomération qui est particulièrement intéressante pour l'alliage Al-Mg à 0,5 %.

On ne peut pas porter les alliages Al-Si à 1,3 % et Al-Ge à 1,8 % à des températures comprises entre 200 et 300° C sans provoquer la précipitation du soluté. Aussi, la seule preuve de l'agglomération du silicium et du germanium est-elle le maximum de résistivité après trempe depuis les hautes températures. Dans ces alliages à plus de 1 %, il est très vraisemblable que presque toutes les lacunes sont déjà associées aux atomes de solutés après la trempe (paragraphe 3.4.1). On peut donc difficilement attribuer l'augmentation de résistivité à un autre phénomène que la formation des amas d'atomes de solutés.

.../...

Concentration: du soluté C_I %	Résistivité du soluté $\rho_{II}^{C_I}$ $10^{-3} \mu\text{cm}$	Augmentation de résistivité: du soluté $\Delta \rho_{II}^{C_I}$ $10^{-3} \mu\text{cm}$	Augmentation relative de résistivité: $\frac{\Delta \rho_{II}^{C_I}}{\rho_{II}^{C_I}}$ %	Température de trempe T_q °C	Revenu
Ag 0,045	52	2,34	4,5	550° C	Isochrone
0,045	52	2,16	4,2	350° C	Isochrone
0,25	252	4,76	1,9	550° C	Isochrone
0,25	252	21	8,3	320° C	Isochrone et Isotherme 20° C
Cu 0,10	65	0,12	0,19	350° C	Isochrone
0,20	124	0,64	0,52	350° C	Isochrone
0,40	238	2,80	1,18	450° C	Isochrone
1,0	600	6	1	550° C	Isochrone
1,0	600	37	6,2	450° C	Isotherme 20° C
Zn 0,1	20	0,045	0,22	350° C	Isochrone
0,40	80	0,70	0,87	350° C	Isochrone
0,40	80	1,20	1,5	550° C	Isochrone
1,0	200	39	19,5	550° C	Isochrone
Mg 0,5	250	0,20	0,08	210° C	Isotherme
2	960	1,60	0,17	550° C	Isochrone
Si 1,3	700	1,80	0,26	550° C	Isochrone
Ge 1,85	1 490	0,50	0,03	450° C	Isochrone

TABLEAU V. 3211

AUGMENTATIONS DE RESISTIVITE DES SOLUTES
PENDANT LEUR AGGLOMERATION

Dans les alliages Al-Cu, Al-Mg et Al-Si, l'augmentation de résistivité des amas se produit aux températures où l'élimination des lacunes est notable dans le métal pur (à partir de -60°C). Les phénomènes sont déjà importants à des températures plus basses, -90°C à -60°C dans les alliages Al-Zn et Al-Ag; il serait sans doute excessif d'en tirer des indications sur la mobilité des associations lacune-soluté car la taille des amas qui donnent le maximum de résistivité peut différer suivant les systèmes. Néanmoins, nous avons ainsi la preuve que même à très basses températures, les atomes de solutés sont mobiles. Il est difficile de préciser par l'intermédiaire de quels défauts se fait leur migration : bilacunes ou monolacunes ; cependant, on observe encore les augmentations rapides de résistivité à basse température quand la concentration de lacunes est très petite, ce qui favorise plutôt l'hypothèse d'une migration des atomes grâce aux monolacunes.

3.2.2 Conséquences de la formation des petits amas sur l'étude des lacunes

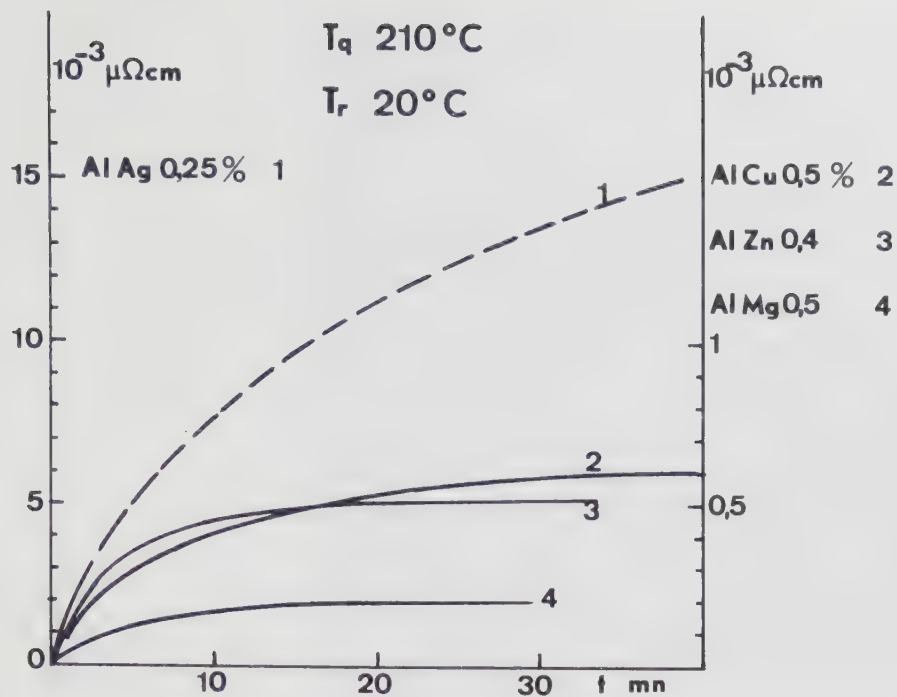
La formation des petits amas d'atomes de solutés affecte la mesure de résistivité des lacunes trempées et modifie les courbes isochrones. Nous avons fait des expériences complémentaires dans les alliages Al-Ag où ces phénomènes sont particulièrement nets.

1) Formation des amas pendant la trempe

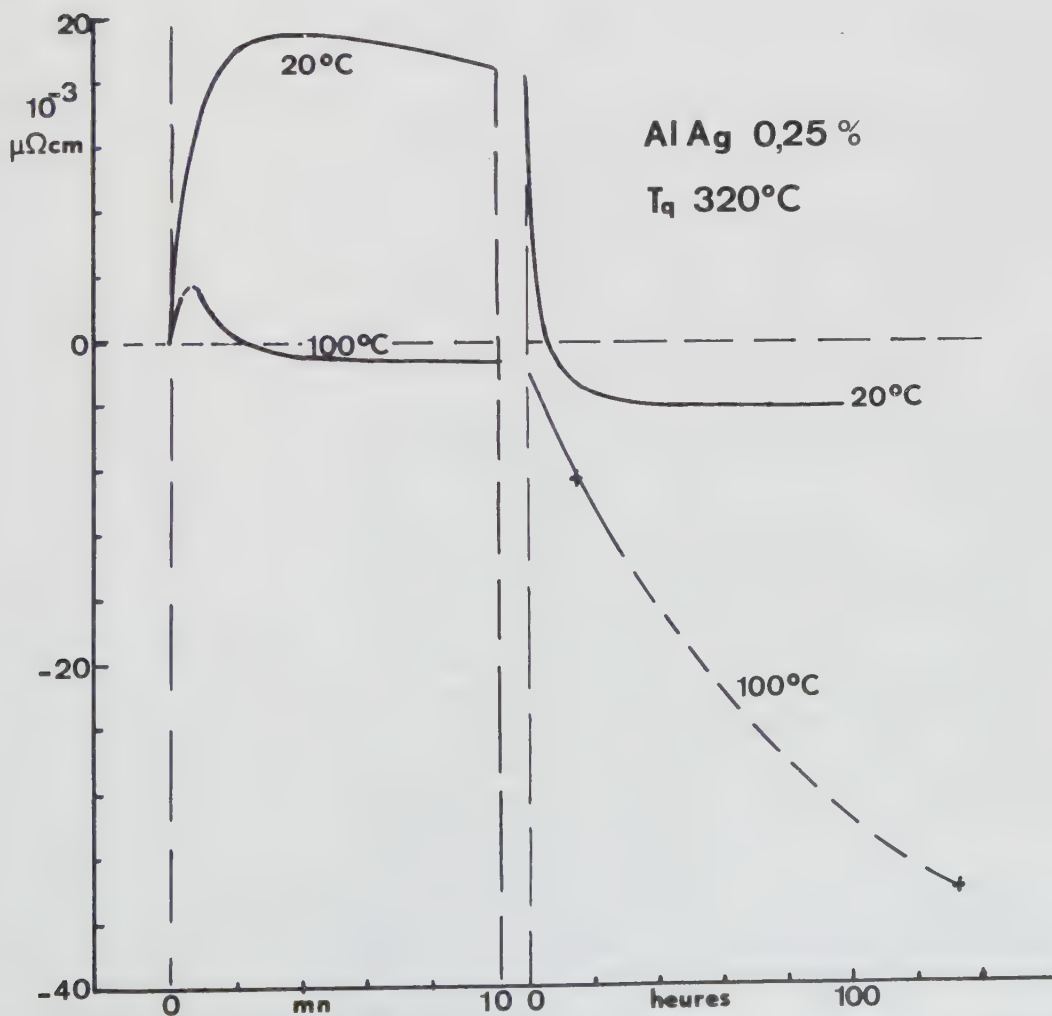
Nous donnons, sur la figure V 3221, les variations de résistivité résiduelle au cours de revenus isothermes après trempe de 320°C pour un alliage à 0,25 % d'argent : l'accroissement de résistivité à 20°C est rapide et très important ; on l'observe encore à 100°C . Ainsi, pendant la trempe, entre 100 et -10°C , ce qui équivaut à un maintien de 1 seconde à 20°C (chapitre I), la résistivité de cet alliage peut augmenter de $0,5 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm}$ alors que la résistivité des lacunes est de $0,4 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm}$ dans le métal pur. Quand on augmente la température de trempe, le phénomène doit s'amplifier en valeur absolue. D'après la cinétique de formation des amas pendant le revenu, on montre donc qu'ils peuvent exister dès la fin de la trempe.

On dispose d'une preuve plus indirecte de cet effet. L'excès de résistivité résiduelle $\Delta\rho_0$ après trempe de 550°C par rapport à la valeur de la solution solide augmente rapidement avec la teneur des alliages Al-Ag ; pour qu'il soit dû à l'accroissement de la concentration de lacunes trempées, il faudrait que l'énergie de liaison B entre lacune et atome d'argent soit de 0,25 eV, ce qui est pratiquement exclu (chapitre III). Dans les alliages Al-Cu à 0,40 et 1,0 %, on obtiendrait $B = 0,16\text{ eV}$, valeur située à l'extrémité supérieure de l'intervalle d'erreurs qui est peu vraisemblable d'après les mesures des alliages plus dilués (0,1 et 0,2 %). D'autres expériences, que nous ne décrivons pas, nous ont montré que les amas d'atomes de cuivre doivent déjà se former pendant la trempe dans les alliages à 0,40 et 1 % de cuivre.

.../...



V 3212 - ISOTHERMES A 20° C APRES TREMPE DE 210° C DES ALLIAGES (Al-Ag, Al-Cu, Al-Zn, Al-Mg)



V 3221 - Al-Ag 0,25 % ISOTHERMES A 20° C ET 100° C APRES TREMPE DE 320° C

Ainsi, pour des concentrations relativement faibles de soluté, la résistivité ne renseigne plus sur la concentration de lacunes trempées ; la formation d'amas pendant la trempe augmente la résistivité initiale des alliages d'une quantité mal connue. Certains auteurs utilisent la cinétique de ce phénomène pendant les revenus, en fonction de la température de trempe, pour mesurer l'énergie de formation E_F^* des lacunes dans les alliages plus concentrés et donc l'énergie de liaison lacune-soluté d'après l'énergie de formation E_F des lacunes du métal pur (par exemple, Panseri - Federighi 1960 qui n'en tirent qu'une évaluation de la liaison entre lacune et atome de zinc environ 0,06 eV et Kimura - Kimura - Hasiguti 1962 qui donnent 0,15 à 0,25 eV pour l'énergie de liaison entre lacune et atome de cuivre). Ces expériences démontrent bien l'effet de la concentration de lacunes sur la précipitation mais différents facteurs peuvent fausser la mesure : début de l'agglomération pendant la trempe, changement de la nature des défauts mobiles avec la concentration de lacunes, augmentation de la densité des puits de lacunes (boucles) avec la température de trempe, enfin comparaison des énergies de formation obtenues par des méthodes différentes.

2) Effets de la formation des amas sur les courbes isochrones

Pendant les revenus, il y a superposition de deux processus :

- élimination des lacunes puis élimination des boucles donnant lieu à une diminution de la résistivité
- agglomération du soluté qui augmente d'abord la résistivité. L'aspect des courbes dépend donc de la concentration du soluté et de celle des lacunes (température de trempe), mais aussi de l'effet des amas sur la résistivité et des températures où ils se forment et évoluent. Nous donnerons une description qualitative des courbes pour les alliages où ces phénomènes sont importants après trempe de 550° C.

Alliages Al-Ag (courbes figure V 231)

Dans les deux alliages les plus dilués (0,045 et 0,10 %), les amas donnent un maximum de résistivité vers - 60° C, ensuite jusqu'à 20° C, on a sans doute élimination des lacunes et nous attribuons le stade 60-100° C à la dissolution des amas. Dans les alliages plus concentrés, le maximum de résistivité augmente d'abord faiblement (0,25 % d'argent) puis diminue (0,50 %), ce qui confirme que les amas se sont formés pendant la trempe ; leur évolution ultérieure donne une diminution de résistivité qui s'ajoute à celle des lacunes jusqu'à 20° C et donne un stade plus important que dans les alliages dilués. A partir de 60° C, l'évolution est complexe et nos expériences sont insuffisantes pour l'expliquer : on peut avoir croissance des amas en zones G. P., puis redissolution des zones.

Alliages Al-Cu (courbes figure V 211)

Dans l'alliage à 0,40 %, le maximum de résistivité n'apparaît pas et l'on observe le stade Q_{1A} d'élimination des lacunes ; l'évolution des amas se manifeste par un stade supplémentaire vers 70° C.

.../...

Sur l'isochrone de l'alliage à 1 %, l'augmentation de résistivité du cuivre masque complètement le rassemblement des lacunes en boucles qui est très avancé ou terminé à 20° C d'après l'observation des boucles ; l'évolution au-delà de 20° C est due essentiellement au soluté.

Alliage Al-Zn (courbes figure V 221)

Après la trempe, l'existence des amas est beaucoup moins sensible d'après la résistivité que pour les alliages Al-Cu et Al-Ag de même concentration. On peut attribuer cette différence à la grande solubilité du zinc même à basse température. L'augmentation de résistivité des amas se fait aux très basses températures ; leur effet n'est important que dans l'alliage à 1 % où ils disparaissent probablement entre + 20 et + 80° C.

3.2.3 Conclusions

D'après les augmentations de résistivité des alliages, nous avons montré que la formation de petits amas d'atomes est un phénomène assez général dans l'aluminium. Il se manifeste cependant à partir de teneurs très différentes suivant les solutés : 0,045 % d'argent, 0,10 % de cuivre et de zinc, 0,50 % de magnésium et 1,3 % de silicium. Le même effet semble exister pour les alliages Al-Ge mais nous l'avons moins bien établi.

La formation de petits amas d'atomes ne semble pas encore avoir été signalée dans les alliages Al-Si. Dans les alliages Al-Zn, Al-Cu et Al-Ag, nous avons montré son importance aux très faibles teneurs grâce aux trempes depuis les basses températures.

L'évolution rapide de la résistivité des alliages aux très basses températures démontre la mobilité des atomes de solutés, en particulier les atomes de zinc et d'argent.

Les augmentations de résistivité étant faibles même par rapport à la résistivité des lacunes dans les alliages Al-Si - Al-Mg et Al-Ge concentrés, on peut suivre l'élimination des lacunes par résistivité dans ces alliages dilués (0,01 à 0,2 %). Par contre, l'agglomération du soluté apporte des perturbations importantes en présence de zinc, de cuivre et surtout d'argent.

3.3 Interprétation des phénomènes de piégeage des lacunes

3.3.1 Généralités sur le piégeage des lacunes sous forme de couples lacune-soluté

Examinons le cas où la liaison entre lacunes et atomes de solutés réduit beaucoup la formation des bilacunes. Ceci paraît vraisemblable en présence de Mg, Ge et In ; en effet, ces éléments réduisent fortement le stade Q_{1A} à des teneurs de 0,01 %. Si la concentration des bilacunes est négligeable, le rapport des concentrations d'équilibre des monolacunes associées C_{LI} et des monolacunes libres C_L s'écrit à la température T :

.../...

$$P_{LI} = \frac{C_{LI}}{C_L} = 12 C_I \exp \frac{B}{kT}$$

et le rapport de la concentration de lacunes libres C_L à la concentration de lacunes totale $C_T = C_{LI} + C_L$ est le suivant :

$$\frac{C_L}{C_T} = \left(1 + 12 C_I \exp \frac{B}{kT} \right)^{-1}$$

On constate que P_{LI} et $\frac{C_L}{C_T}$ sont indépendants de la concentration de lacunes totale. Nous avons représenté $\frac{C_L}{C_T}$ en

fonction de T sur la figure V 3311 pour $B = 0,10 - 0,15 - 0,20$ eV et $C_I = 0,05$ %. On observe que C_L n'est vraiment diminué, même à basse température, que si $B > 0,10$ eV. Ce diagramme représente alors convenablement la situation à l'équilibre mais il reste à montrer que celui-ci se réalise rapidement.

D'après les équations de Damask et Dienes (1963), l'association des lacunes aux atomes de solutés se fait de façon exponentielle en fonction du temps ; la constante de temps τ d'association est inversement proportionnelle à la fréquence de sauts des monolacunes et à la concentration de soluté C_I . Pour $C_I = 10^{-3}$ et $E_{M1} = 0,60$ eV, on trouve les valeurs suivantes de τ :

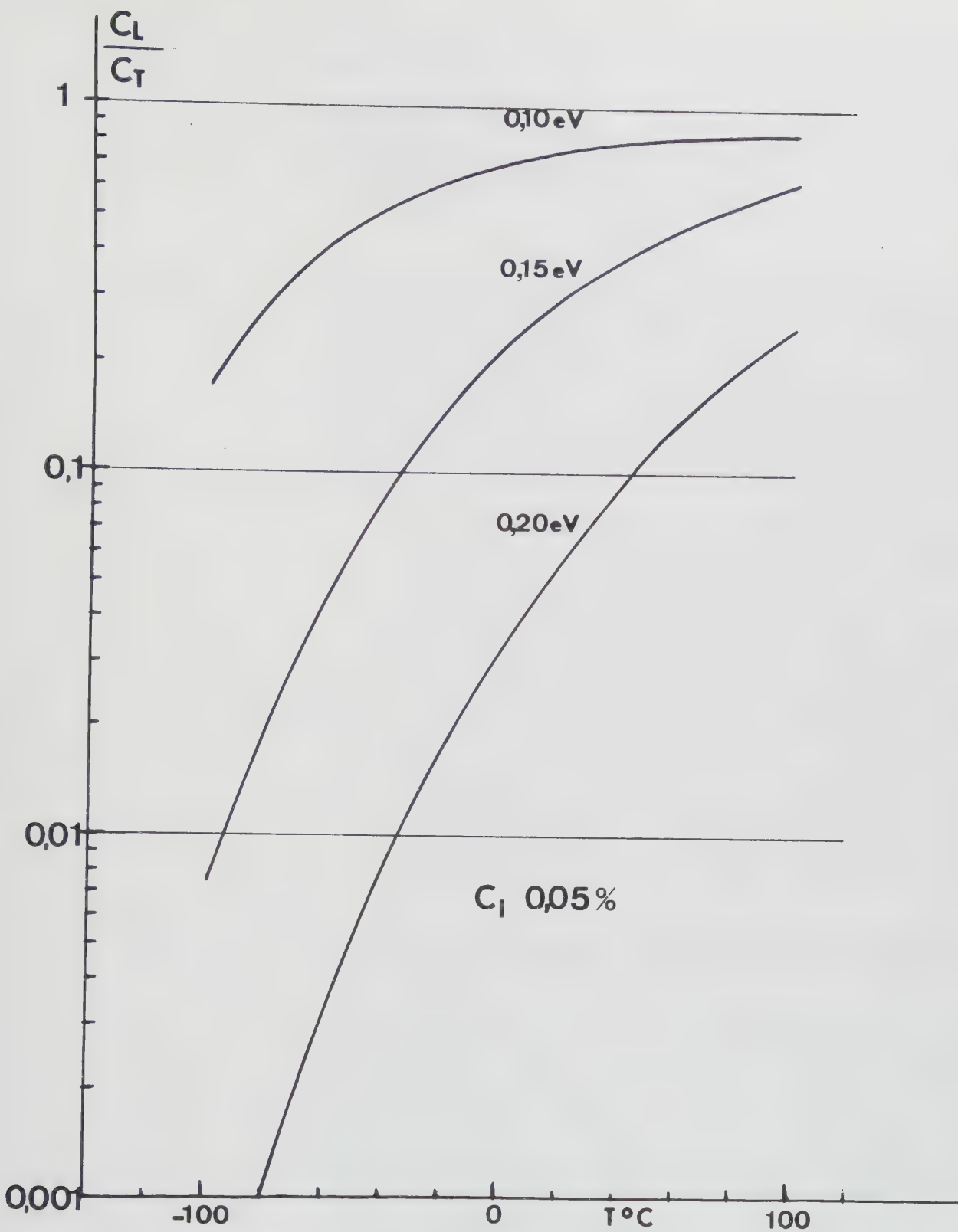
:	:	:	:	:	:
T° K	223	263	293	373	:
-----	-----	-----	-----	-----	-----
τ	:	:	:	:	:
secondes	40 s	0,40 s	$2 \cdot 10^{-2}$ s	$1,5 \cdot 10^{-4}$ s	:
:	:	:	:	:	:

On observe que la mise en équilibre est très rapide, même à -50° C par rapport à la durée des revenus et que l'équilibre est sans doute réalisé pendant la trempe (263° K) ; remarquons que la valeur de τ ne dépend pas de la concentration de lacunes.

Pendant les revenus après trempe, les lacunes libres doivent donc être en équilibre avec les lacunes associées. Si l'on admet à l'extrême que les lacunes associées sont fixes, la vitesse d'élimination des monolacunes s'écrit (Damask et Dienes 1963) :

$$\begin{aligned} \frac{dC_T}{dt} &= K C_L v_0 \exp \frac{-E_{M1}}{kT} \\ &= K v_0 C_T \left(1 + 12 C_I \exp \frac{B}{kT} \right)^{-1} \exp \frac{-E_{M1}}{kT} \end{aligned}$$

.../...



V 3311 - PROPORTION DE LACUNES LIBRES DANS UN ALLIAGE A 0,05 % EN FONCTION DE T ET B

On voit que la vitesse d'élimination des lacunes est au plus réduite du facteur $\frac{C_L}{C_T}$ par rapport au métal pur et qu'elle n'obéit plus à une loi d'Arrhénius ; l'écart serait faible pour $B \ll 0,10$ eV. L'énergie d'activation pour la restauration des monolacunes serait comprise entre E_{M1} et $E_{M1} + B$, cette dernière valeur étant atteinte quand :

$$12 C_I \exp \frac{B}{kT} \gg 1$$

Donc en supposant que les couples lacune-soluté sont fixes et que les seuls défauts mobiles sont les monolacunes libres, on pourrait calculer B d'après l'effet du soluté sur les courbes isothermes. Mais il est difficile de s'assurer de la première condition et la seconde ne semble vraiment réalisée que pour des températures de trempe basses où les mesures sont délicates. Par contre, ce modèle simple donne des informations importantes sur le piégeage des lacunes par les atomes isolés :

- 1) la proportion de lacunes piégées et de lacunes libres après la trempe et pendant le revenu serait indépendante de la concentration de lacunes totale et donc de la température de trempe.
- 2) il existe toujours, pendant le revenu, une concentration de lacunes libres qui s'éliminent ; l'équilibre entre lacunes libres et lacunes associées est déplacé et l'on explique mal un piégeage permanent des lacunes vers 20° C, même pour $B = 0,20$ eV.
- 3) quand on augmente la concentration de lacunes totale, la concentration de lacunes libres est la même en valeur relative. Si l'on a toujours élimination par les monolacunes, la cinétique devrait être la même. Mais l'élimination peut être accélérée par la formation de bilacunes et de boucles.

3.3.2 Interprétation des phénomènes de piégeage observés expérimentalement

Nous ne discuterons pas ces phénomènes dans les alliages Al-Cu, Al-Zn et Al-Ag où l'on peut difficilement séparer la résistivité des lacunes et celle des amas ; néanmoins, ils semblent peu importants même dans les alliages à 0,10 % de zinc et de cuivre. Pour les alliages Al-In, Al-Ge, Al-Si et Al-Mg contenant 0,01 à 0,10 % de soluté, on observe deux modifications importantes par rapport à l'aluminium pur pour une concentration initiale de lacunes élevée ($T_q = 550^\circ$ C) :

- 1) report de l'élimination à basse température du stade Q_{1A} au stade Q_{1B}
 - 2) existence d'un stade supplémentaire Q_s de 50 à 120° C.
- 1) D'après l'interprétation des stades Q_{1B} et Q_{1A} que nous avons donnée pour le métal pur, les solutés diminueraient la formation des bilacunes. On peut expliquer ce résultat

.../...

en supposant que la concentration de monolacunes libres est diminuée à basses températures, pendant la trempe et les revenus. Dans l'aluminium pur, l'élimination se reporte du stade Q_{1A} au stade Q_{1B} quand la concentration de lacunes C_L diminue de 10^{-4} à 10^{-5} ; il suffit que l'énergie de liaison lacune-soluté soit d'environ 0,15 eV pour que dans un alliage à 0,05 %, la concentration de lacunes libres soit inférieure à 10^{-5} au-dessous de -20°C après trempe de 550°C . On explique donc qualitativement que la formation des bilacunes soit diminuée par des teneurs de 10^{-4} à 10^{-3} de soluté avec des énergies de liaison lacunes solutés comprises entre 0,10 et 0,20 eV. D'après l'amplitude des stades Q_{1A} et Q_{1B} , l'effet augmenterait dans l'ordre suivant : Si-Mg-Ge-In ; en considérant les énergies de liaison lacune-magnésium de 0,12 eV et lacune-silicium de 0,18 eV (0,10-0,20 eV), on explique assez mal que l'effet du magnésium soit plus grand que celui du silicium.

- 2) le stade supplémentaire Q_s n'a pas de contrepartie dans l'aluminium pur, même pour les basses températures de trempe. Pour expliquer qu'une concentration de lacunes de 10^{-5} à quelques 10^{-5} ne s'élimine qu'à partir de 40 à 60°C , il faut qu'elles soient en majorité piégées par le soluté. Nous allons examiner si la formation de couples lacune-soluté rend compte du piégeage en séparant d'une part le cas de In et Ge et d'autre part celui du magnésium et du silicium.

Alliages Al-In et Al-Ge : étant donné la teneur des alliages

Al-In et Al-Ge pour lesquels le stade Q_s est déjà important (environ 10^{-4}), il est vraisemblable que les atomes isolés peuvent piéger les lacunes ; les couples lacune-soluté sont sans doute peu mobiles. D'autre part, le stade Q_s existe pour toutes les températures de trempe (350 à 550°C) : cette observation est en accord avec les points 1 et 3 du paragraphe précédent où l'on a discuté le piégeage des lacunes par les atomes isolés. Dans les alliages Al-In, ce phénomène a été observé et discuté par Duckworth, Ramachandran et Burke (1968), Plumbridge (1969), Perry et Plumbridge (1972), Roebuck et Entwistle (1972) ; ces auteurs expliquent le piégeage par des concentrations très faibles d'indium (10^{-5} à 10^{-4}) en prenant 0,20 à 0,27 eV comme énergie de liaison B du couple lacune-atome d'indium. Les courbes isochrones d'un alliage Al-Ge à 0,18 % ont été publiées par Ceresara et Fiorini (1971) ; elles ont qualitativement le même aspect que celles que nous obtenons ; mais d'après ces auteurs, la résistivité $\Delta\rho(T_q)$ des lacunes serait plus petite que dans le métal pur, l'association entre lacune et atome de Ge diminuant la résistivité. Nous n'avons pas observé cet effet dans les alliages contenant de 0,01 % à 0,20 % de Ge en variant les conditions de trempe. Hasiguti et Kodama (1965) ont déterminé l'énergie de liaison B entre lacune et atome de Ge en mesurant la résistivité $\Delta\rho(T_q)$ des lacunes en fonction de la température de trempe : $B = 0,26$ eV. Cette valeur justifie évidemment un piégeage énergétique des lacunes mais elle nous paraît trop élevée d'après nos propres mesures de $\Delta\rho(T_q)$.

.../...

Dans le cas de l'indium et du germanium, le modèle simple d'association lacune-atome de soluté semble donc s'appliquer, mais il n'explique pas la complexité des stades d'élimination.

Alliages Al-Mg et Al-Si : d'après les courbes isochrones de
résistivité (figure V 3321), il suffit de 0,05 % de magnésium pour piéger environ 50 % des lacunes jusqu'à 60° C, après trempe de 550° C ; par contre, 90 % des lacunes sont déjà éliminées dans le même alliage à 60° C après trempe de 350° C quand la concentration des lacunes est 20 fois plus petite. Ce résultat est contraire à ce qu'on prévoit pour une liaison entre lacunes et atomes isolés.

Au cours de revenus isothermes à 20° C, l'évolution de la résistivité donne le même résultat (figure V3322) : après trempe de 350° C, l'isotherme de l'alliage à 0,05 % est très proche de celle de l'aluminium de zone fondue tracée en tirets ; après trempe de 550° C, la décroissance de résistivité ralentit rapidement et même après 100 heures, il reste 60 % de résistivité non restaurée. Le piégeage est alors extrêmement stable à 20° C.

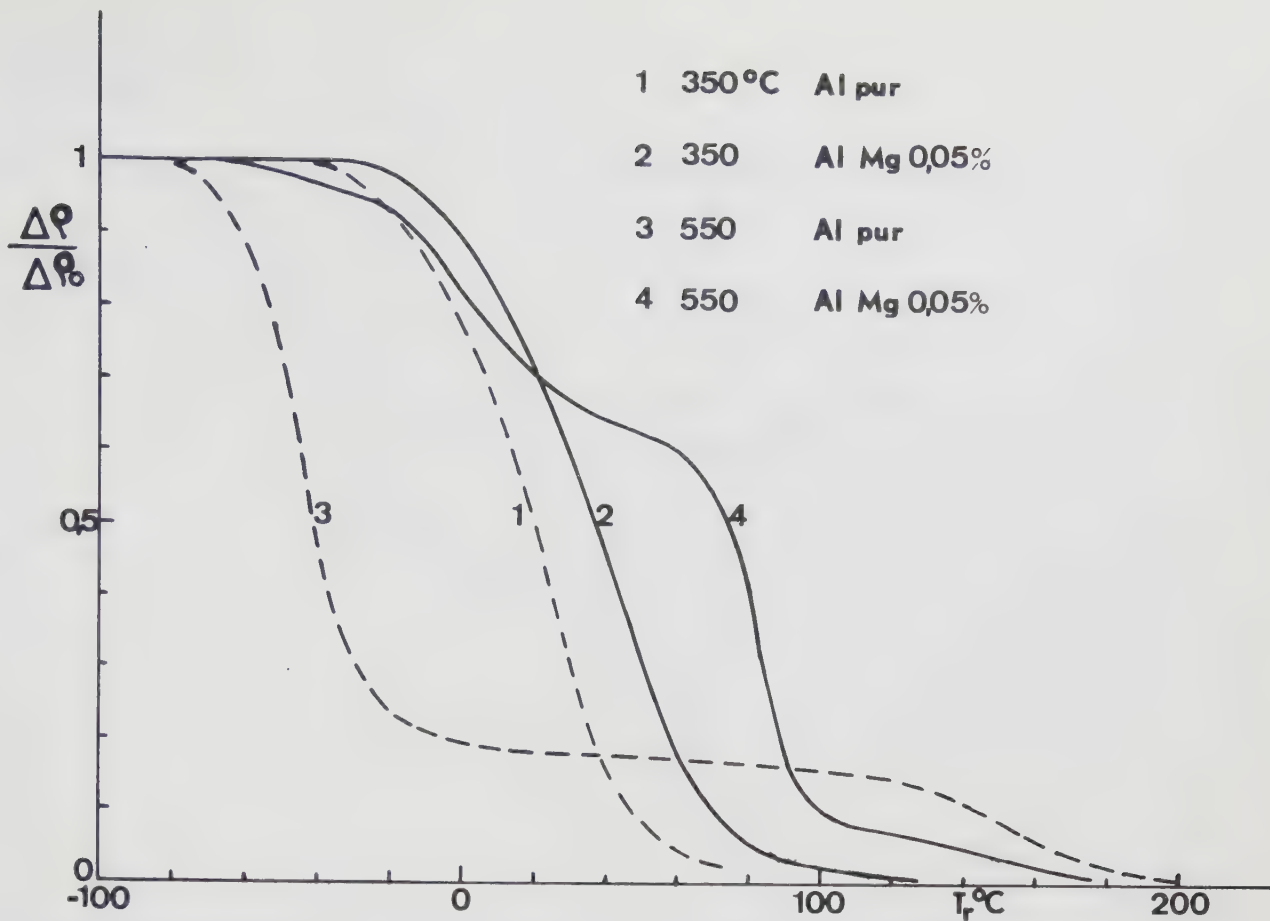
La stabilité du piégeage (après trempe de 550° C) est confirmée par l'effet de l'écrouissage (figure V3323) ; en effet, si on l'effectue après maintien jusqu'à 20° C, il n'a pas d'effet sur l'évolution ultérieure de l'alliage (courbe 2). Par contre, si l'écrouissage est effectué après la trempe, il diminue le stade Q_g (courbe 1), ce qui nous montre que le piégeage a lieu, au moins en partie, pendant le revenu avant 20° C.

L'élimination des lacunes après trempe depuis 350° C d'un alliage à 0,05 % de Mg est conforme à ce qu'on peut prévoir d'après l'énergie de liaison relativement faible entre lacune et atome de magnésium ($B = 0,12$ eV) ; en effet, vers 20° C, la concentration de lacunes libres représenterait environ 50 % de la concentration totale et l'élimination serait peu retardée. Ce résultat est voisin de ce qu'avaient observé Kino Kabemoto et Yoshida (1963) après trempe depuis la même température ; d'après ces auteurs, le magnésium peut même accélérer l'élimination des lacunes et diminuer l'énergie d'activation du revenu.

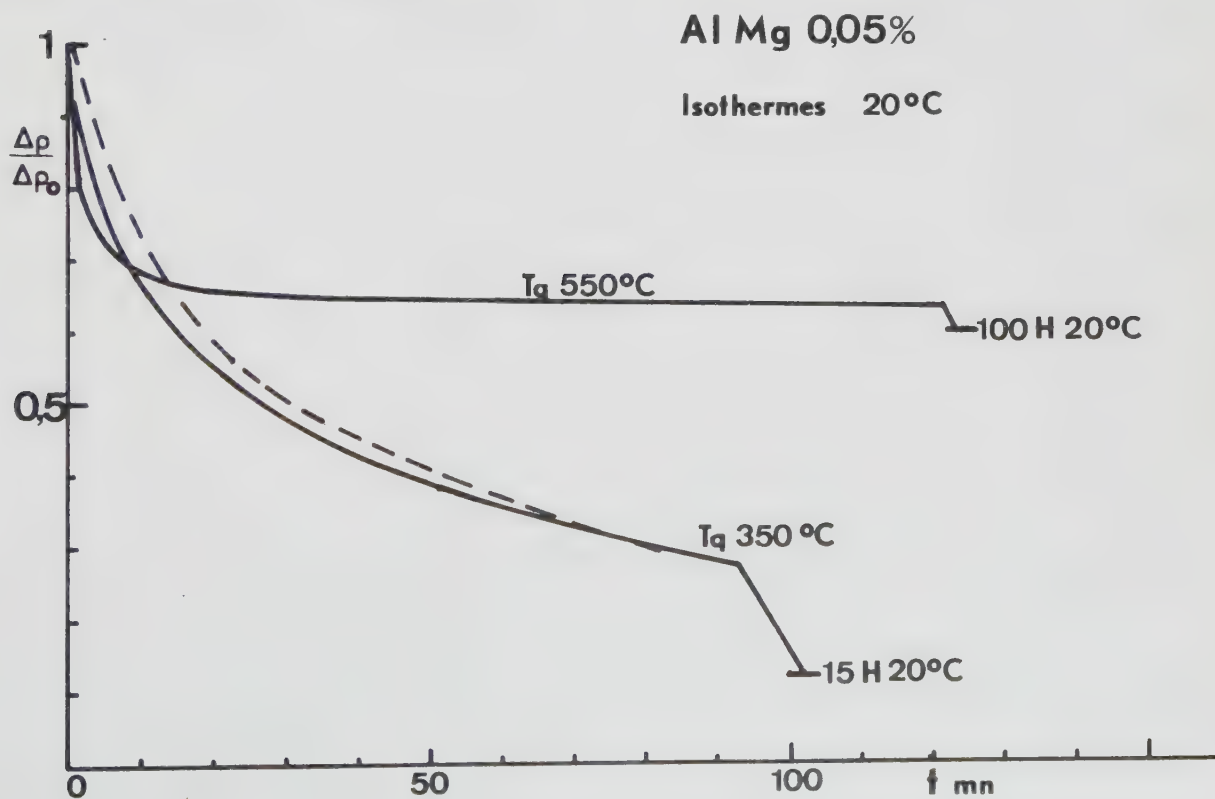
Par contre, le piégeage des lacunes, quand on augmente leur concentration initiale, ne s'explique pas par la seule formation de couples lacune-atome de Mg. Dans les alliages à 0,5 % de magnésium et plus, les accroissements de résistivité indiquent que des petits amas d'atomes se forment ; cette évolution à basses températures montre d'ailleurs que les couples lacune-atome de Mg sont sans doute mobiles. Nous pensons que des amas peuvent aussi se former dans les alliages plus dilués. Ils seraient fixes dans le réseau et auraient avec les lacunes une interaction plus forte que les atomes isolés. Le fait que l'élimination des lacunes se produit aux mêmes températures dans les alliages dilués et dans ceux contenant 0,5 à 2 % de magnésium appuie cette hypothèse.

Pour expliquer que les amas n'existent pas ou peu après trempe de 350° C, il faut supposer que leur constitution nécessite un grand nombre de lacunes.

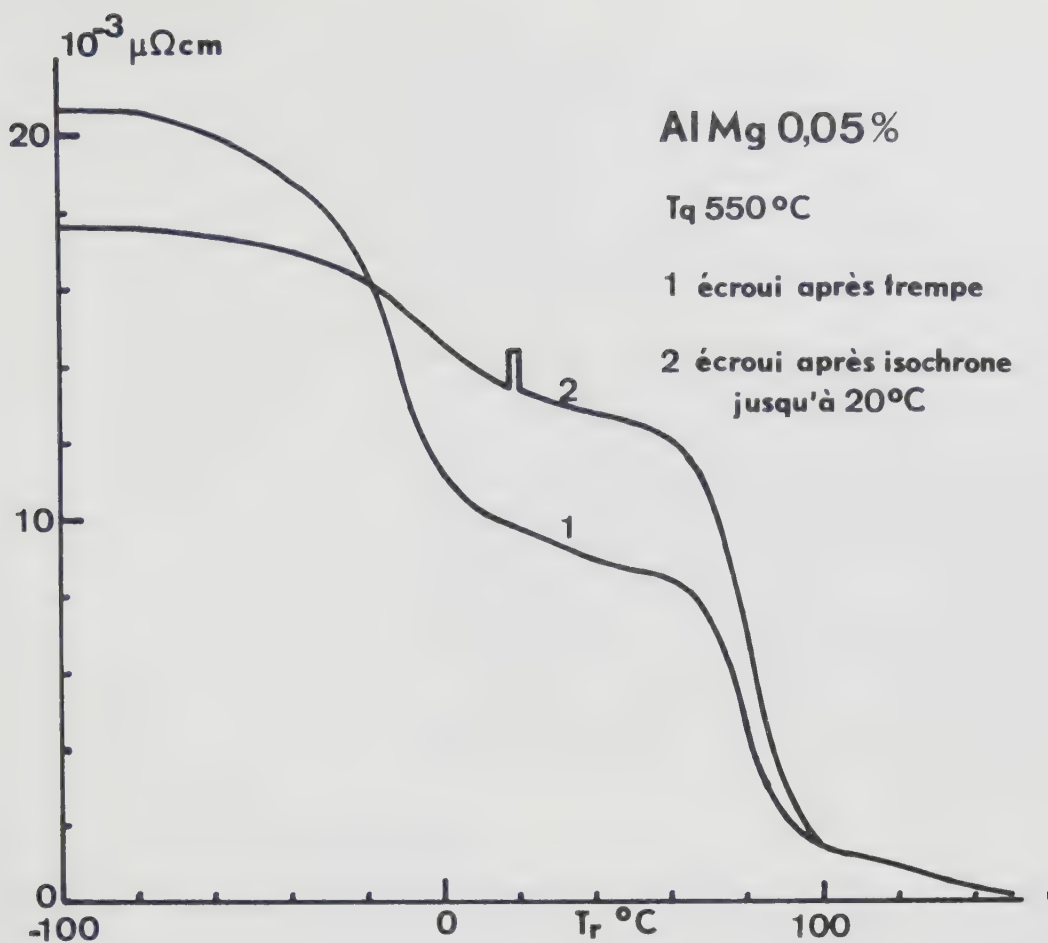
.../...



V 3321 - ISOCHRONES RELATIVES D'UN ALLIAGE Al-Mg à 0,05 % ($T_q = 350$ et 550°C)



V 3322 - ISOTHERMES RELATIVES D'UN ALLIAGE Al-Mg à 0,05 % ($T_q = 350$ et 550°C)



V 3323 - EFFETS DE L'ECROUISSAGE SUR LES ISOCHRONES D'UN ALLIAGE Al-Mg A 0,05 %
($T_q = 550^\circ \text{C}$)

Le piégeage des lacunes par faibles teneurs de Mg (0,13 %) avait été observé par Panseri, Gatto et Federighi (1958). Panseri, Federighi et Ceresara (1963) ont mis en évidence les maximums de résistivité à basses températures de revenus dans les alliages contenant 1,5 à 7 % de magnésium et les ont interprétés par la formation d'amas ou de zones ; ces auteurs avaient émis l'hypothèse d'un piégeage des lacunes par les zones pour expliquer que celles-ci ne se développent pas dans les alliages Al-Mg concentrés.

Dans les alliages Al-Si dilués (0,01 à 0,10 %), l'importance du stade Q_3 est faible. Au-delà de 0,2 % de silicium, il est difficile de le séparer de la diminution de résistivité due à la précipitation ; toutefois, pour l'alliage à 1,3 %, les lacunes s'éliminent probablement pendant ce stade. Les associations lacune-soluté seraient très stables puisqu'elles subsistent vers 20° C en présence d'une grande densité de boucles de dislocation ; on a donc ici une analogie entre le piégeage des lacunes par le silicium et le magnésium qui favoriserait l'hypothèse d'un piégeage des lacunes par les amas. A l'opposé, dans les alliages dilués, l'existence du stade Q_3 pour toutes les températures de trempe peut s'interpréter par l'effet des atomes isolés.

V. 4 - CONCLUSION

Nous avons observé l'effet des solutés sur l'élimination des lacunes par des mesures de résistivité résiduelle et des observations structurales au microscope électronique pendant les revenus après trempe.

La présence de cuivre, de zinc et d'argent modifie peu l'élimination des lacunes dans l'aluminium. Cela confirme que l'interaction entre les lacunes et ces atomes n'est que faiblement attractive comme nous l'avons mesuré pour le zinc et le cuivre et comme cela est probable pour l'argent. A de très faibles teneurs, environ 10^{-3} , ces atomes ont déjà tendance à se rassembler en petits amas qui augmentent la résistivité résiduelle. L'interaction entre les lacunes et ces amas doit être faible. Ils se constituent rapidement à très basses températures, même quand la concentration de lacunes est petite et leur formation commence déjà pendant la trempe.

A des teneurs du même ordre que la concentration de lacunes (10^{-4}), les additions comme l'indium, le germanium, le silicium et le magnésium retardent l'élimination des lacunes. Ces phénomènes sont en général interprétés par l'existence de couples lacune-soluté stables et peu mobiles. Cette interprétation n'est pas en désaccord avec nos résultats expérimentaux dans le cas des alliages aluminium-indium et aluminium-germanium. Elle ne rend pas compte de nos observations dans les alliages aluminium-magnésium ; nous pensons que des petits amas d'atomes de magnésium formés à basse température peuvent piéger les lacunes de façon stable à la température ambiante. En présence de silicium, on ne peut pas exclure un phénomène analogue mais les effets en seraient moins sensibles.

.../...

Dans les alliages Al-Mg, Al-Si et Al-Ge, on ne détecte la formation de petits amas d'atomes, par l'existence d'un maximum de résistivité, qu'à des teneurs de soluté relativement élevées, environ 10^{-2} . Leur existence n'avait pas encore été signalée en ce qui concerne le silicium.

C O N C L U S I O N

Par des mesures de résistivité électrique résiduelle après les trempes et pendant les revenus, nous avons comparé la concentration des lacunes thermiques et leur élimination dans l'aluminium de haute pureté et en présence d'un certain nombre de solutés. L'observation des boucles de dislocation dues à la coalescence des lacunes, à différents stades des revenus, nous a aidé à l'interprétation des phénomènes. Nous avons essayé d'opérer dans des conditions expérimentales bien définies et nous avons vérifié avec soin la reproductibilité de nos essais.

De nombreux résultats ont déjà été publiés en ce qui concerne les solutés dans l'aluminium mais ils sont encore dispersés et souvent obtenus par des méthodes très indirectes. Les valeurs que nous donnons et les interprétations que nous faisons des phénomènes sont parfois différentes.

En mesurant la résistivité des lacunes trempées, nous avons déterminé l'énergie de formation des lacunes dans l'aluminium pur :

$$E_F = 0,72 \pm 0,02 \text{ eV}$$

En rapprochant nos mesures et les concentrations de lacunes obtenues à l'équilibre d'après la dilatation thermique et les variations du paramètre cristallin, nous estimons la résistivité spécifique des lacunes ρ_L à :

$$\rho_L \sim 1 \mu \Omega \text{ cm}/\% \text{ de lacunes}$$

Des valeurs nettement plus élevées de 1 à 3 $\mu \Omega \text{ cm}/\%$ ont été publiées.

En comparant les énergies apparentes de formation des lacunes dans l'aluminium pur et ses alliages dilués, nous avons déterminé les valeurs des énergies de liaison B entre lacunes et atomes de solutés. Nous obtenons pour les éléments d'alliages suivants :

Mg	B = 0,12 eV	0,06 < B < 0,16 eV
Si	B $\sim$ 0,18 eV	0,10 < B < 0,22 eV
Cu	B = 0,09 eV	0 < B < 0,16 eV
Zn	B = 0,12 eV	0 < B < 0,16 eV
Ag		B < 0,20 eV

Ces valeurs sont en général plus petites que celles obtenues jusqu'alors par la même méthode. Elles sont par contre en accord qualitatif avec les résultats des mesures faites à l'équilibre. Contrairement à ce qui est admis par certains auteurs, nos mesures montrent que la résistivité des couples lacune-atome de soluté est sans doute très proche de la somme des résistivités des deux défauts dissociés.

.../...

L'élimination des lacunes dans l'aluminium de haute pureté a surtout été observée pour servir de base de comparaison dans le cas des alliages.

Lorsque la concentration de lacunes est élevée (10^{-4}), leur élimination se fait surtout par formation de bilacunes plus mobiles que les monolacunes qui coalescent en boucles de dislocation aux basses températures. Lorsque la concentration de lacunes est petite (10^{-6} à 10^{-5}), leur élimination a tendance à se faire, surtout au-dessus de 20°C , par migration des monolacunes vers les dislocations introduites par la trempe ou par écrouissage.

L'énergie d'activation de la restauration des lacunes a été mesurée entre -50 et $+50^{\circ}\text{C}$, pour des concentrations de lacunes variant entre 10^{-6} et 10^{-4} et des densités de dislocations différentes ; elle dépend de la concentration de lacunes mais surtout de la température de sa mesure.

Par rapport aux expériences antérieures, nous avons surtout élargi le domaine des températures de revenu. Une interprétation de nos résultats nous permet de déduire pour les défauts mobiles les caractéristiques suivantes :

Energie de migration des monolacunes	$E_{M1} \sim 0,60 \text{ eV}$
Energie de migration des bilacunes	$E_{M2} \sim 0,50 \text{ eV}$
Energie d'interaction attractive lacune-lacune	$E_{LL} \sim 0,15 \text{ eV}$

Dans les alliages très dilués, on retrouve les stades de restauration de la résistivité analogues à ceux correspondant à l'élimination des bilacunes et des monolacunes, puis des boucles dans le métal pur. Mais quand leur concentration augmente, certains solutés développent le stade des monolacunes au détriment de celui des bilacunes et provoquent l'apparition d'un stade supplémentaire à des températures plus élevées. A des teneurs de 10^{-4} à 10^{-3} d'indium, de germanium et de magnésium, ces phénomènes sont déjà très importants. Nous les observons en présence de concentrations plus élevées de silicium. Les atomes de cuivre, de zinc et d'argent ne diminuent pas notablement la mobilité des lacunes.

Nous avons examiné les phénomènes de piégeage des lacunes responsables de la stabilité des lacunes vers la température ambiante et qui reportent leur élimination à des températures plus élevées. Suivant les systèmes, nous donnons deux interprétations différentes :

- l'hypothèse d'un piégeage des lacunes par les atomes isolés d'indium et de germanium explique le piégeage des lacunes par ces additions, au moins dans les alliages très dilués.
- par contre, pour le magnésium, ce modèle ne suffit pas à décrire nos résultats et nous avons émis l'hypothèse d'un piégeage des lacunes par les petits amas d'atomes formés aux basses températures pendant les revenus.

Pour les alliages aluminium-silicium, le premier phénomène existerait déjà aux faibles teneurs et le second serait sensible à des teneurs plus élevées que pour les alliages aluminium-magnésium.

.../...

Par les augmentations de résistivité des solutés, nous avons détecté la formation de petits amas d'atomes même dans les alliages Al-Cu, Al-Zn, Al-Ag très dilués, contenant environ 0,1 % de ces additions. A des teneurs de solutés plus fortes (environ 1 %), le même phénomène se produit dans les alliages Al-Mg et existe très probablement dans les alliages Al-Si où il ne semble pas avoir été signalé. Il est plus faible et incertain dans le cas du germanium.

Au maximum de résistivité des alliages, le nombre d'atomes constituant chaque amas est vraisemblablement petit. Les lacunes ont probablement une interaction assez faible avec ces amas en ce qui concerne le cuivre, l'argent et le zinc et forte pour le magnésium. Nous avons montré que, pendant des trempes rapides, certains solutés, en particulier le cuivre et l'argent, commencent très vraisemblablement à se rassembler en petits amas; leur agglomération se poursuit à des températures très basses, ce qui met en évidence leur mobilité à ces températures.

Il nous apparaît donc qu'en général, la liaison entre lacunes et atomes ne suffit pas pour comprendre l'élimination des lacunes, mais qu'il faut tenir compte de la mobilité des solutés et de leur possibilité d'agglomération. Nos expériences posent le problème de l'état de dispersion des solutions solides après la trempe. Les mesures de diffusion centrale des rayons X ont établi l'existence d'hétérogénéités à petite échelle à la suite des trempes rapides (Bonfiglioliet Guinier 1966 - Dartyge, Lambert, Leroux et Levelut 1972 - Naudon, Rivière, Caisso et Grilhé 1971) et même à l'équilibre (Dartyge, Dartyge, Lambert et Guinier 1969). Il nous semble intéressant que ces phénomènes établis pour des alliages assez concentrés soient également étudiés pour des solutions plus diluées.

B I B L I O G R A P H I E

- BARTSCH G.
Acta. Met. 12 270 (1964)
- BASS J.
Phil. Mag. 15 717 (1967)
- BEAMAN D. R. - BALLUFFI R. W. - SIMMONS R. O.
Phys. Rev. 134 532 (1964)
- BEAMAN D. R. - BALLUFFI R. W. - SIMMONS R. O.
Phys. Rev. 137 A917 (1965)
- BIANCHI G. - MALLEJAC D. - JANOT C. - CHAMPIER G.
C. R. Acad. Sc. Paris t 263 1404 (1966)
- BONFIGLIOLI A. F. - GUINIER A.
Acta. Met. 14 1213 (1966)
- BRADSHAW F. J. - PEARSON S.
Phil. Mag. 2 570 (1957)
- BURKE J. - KING A. D.
Phil. Mag. 21 7 (1970)
- CERESARA S. - FIORINI P.
Mat. Sciences Engineering 7 168 (1971)
- CLAREBROUGH L. M. - HARGREAVES M. E. - LORETTO M. H.
Phil. Mag. 6 807 (1962)
- DAMASK A. C. - DIENES G. J.
Phys. Rev. 120 99 (1960)
- DAMASK A. C. - DIENES G. J.
Point defects in metals (Gordon and Breach) p 110 (1963)
- DARTYGE E. - DARTYGE J. M. - LAMBERT M. - GUINIER A.
Le Journal de Physique 30 82 (1969)
- DARTYGE E. - LAMBERT M. - LEROUX G. - LEVELUT A. M.
Acta. Met. 20 233 (1972)
- DE SORBO W. - TURNBULL D.
Phys. Rev. 115 560 (1959)
- DOYAMA M. - KOEHLER J. S.
Phys. Rev. 134 A522 (1964)

- DOYAMA M.
Lattice defects in quenched metals
(Acad. Press New York) p 167 (1965)
- DUCKWORTH F. C. - BURKE J.
Phil. Mag. 14 473 (1966)
- DUCKWORTH F. C. - RAMACHANDRAN T. R. - BURKE J.
Preprints international conference on vacancies and interstitials
in metals (Jülich Germany 1968) p 185
- FEDERIGHI T.
Lattice defects in quenched metals
(Acad. Press New York) p 217 (1965)
- FRIEDEL J.
Dislocations (Pergamon Press) p 408 (1964)
- GUYOT P. - FREMIOT M. - WINTENBERGER M.
VIIe congrès international de microscopie électronique (Grenoble 1970)
- GUYOT P. - CASTRE C.
C. R. Acad. Sc. Paris 273 373 (1971)
- HASIGUTI R. R. - KODAMA T.
International conference on "electron diffraction and crystal defects"
Melbourne (1965)
- HILLAIRET J. - LEVY V. - REVEL G.
C. R. Acad. Sc. t 271 1228 (1970)
- HIRSCH P. B. - SILCOX J. - SMALLMAN R. E. - WESTMACOTT K. H.
Phil. Mag. 3 897 (1958)
- HOFELICH F. A. - PERRY A. J.
Cryst. lattice defects 1 145 (1970)
- KIMURA H. - KIMURA A. - HASIGUTI R. R.
Acta. Met. 10 607 (1962)
- KING A. D. - BURKE J.
Acta. Met. 18 205 (1970)
- KINO T. - KABEMOTO S.
J. Scie Hiroshima University Ser. A 24 287 (1960)
- KINO T. - KABEMOTO S. - YOSHIDA S.
Proceedings of the international conference on crystal lattice defects
Conférence Journal Phys. Soc. Jap 18 Suppl III 85 (1963)
- KIRITANI M.
Journal Phys. Soc. Jap. 19 618 (1964)

- LOMER W. M.
Vacancies and other point defects in metals and alloys
Journal Inst. Metals p 79 (1957)
- MONTARIOL F.
Thèse (Fac. Sc. Univ. Paris) (1962)
- NAUDON A. - RIVIERE J. P. - CAISSO J. - GRILHE J.
Mém. Sc. Revue de Métallurgie 5 367 (1971)
- OHTA M. - HASHIMOTO F.
Journal Phys. Soc. Jap. 19 130 (1964)
- OSTERDAG E. - QUERE Y.
Phys. Letters 24A 213 (1967)
- PANSERI C. - FEDERIGHI T.
Phil. Mag. 3 1223 (1958)
- PANSERI C. - FEDERIGHI T.
Acta. Met. 8 217 (1960)
- PANSERI C. - GATTO F. - FEDERIGHI T.
Acta. Met. 6 198 (1958)
- PANSERI C. - FEDERIGHI T.
Acta. Met. 11 575 (1963)
- PANSERI C. - FEDERIGHI T. - CERESARA S.
Trans. A. I. M. E. 227 1122 (1963)
- PERRY A. J.
Acta. Met. 14 1143 (1966)
- PERRY A. J. - ENTWISTLE K. M.
J. I. M. 96 344 (1968)
- PERRY A. J.
Phil. Mag. 21 743 (1970)
- PERRY A. J. - PLUMBRIDGE W. J.
Phil. Mag. 25 139 (1972)
- PLUMBRIDGE W. J.
Phil. Mag. 20 707 (1969)
- POTCHAPSKY T. E.
Acta. Met. 1 747 (1953)
- QUERE Y.
Le Journal de Physique et le radium 23 778 (1962)
- REICH R.
Thèse (Fac. Sc. Univ. Paris) (1961)
- ROEBRUCK B. - ENTWISTLE K. M.
Phil. Mag. 25 153 (1972)
- SIMMONS R. O. - BALLUFFI R. W.
Phys. Rev. 117 62 (1960 a)

- SIMMONS R. O. - BALLUFFI R. W.
Phys. Rev. 117 52 (1960 b)
- TAKAMURA J.
Lattice defects in quenched metals p 217 (1965)
(Acad. Press New York London)
- TAKAMURA J. - OKAZAKI K. - GREENFIELD I. G.
Proceedings of the int. conf. on crystal lattice defects 1962
Journal Phys. Soc. Jap. 18 Suppl III p 78 (1963)
- WESTMACOTT K. H. - BARNES R. S. - HULL D. - SMALLMAN R. E.
Phil. Mag. 6 929 (1961)
- WINTENBERGER M.
C. R. Acad. Sc. t 244 2800 (1957)
- WINTENBERGER M.
Thèse (Fac. Sc. Univ. Paris) (1958)
- WINTENBERGER M.
Ann. de Phys. 5 1185 (1960)

